



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 15 SEP. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



1 1

•

•



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>18 OCT 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS D</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0213037</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>18 OCT. 2002</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE NONY & ASSOCIES 3 rue de Penthièvre 75008 PARIS	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) OA02313/S. 868/BR73950/CR/PLC			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Produit de maquillage associant au moins deux compositions à base respectivement d'au moins une matière colorante photochrome, et d'au moins un agent goniochromatique			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'OREAL	
Prénoms			
Forme juridique		Société anonyme à conseil d'administration	
N° SIREN		6 . 3 . 2 . 0 . 1 . 2 . 1 . 0 . 0	
Code APE-NAF		. . . .	
Adresse	Rue	14 rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		FRANCE	
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 18 DEC 2002 LIEU 70 INPI PARIS D N° D'ENREGISTREMENT 0213037 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		OA02313/S. 868/BR73950/CR/PLC	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		NONY & ASSOCIES	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	3 rue de Penthièvre	
	Code postal et ville	75008	PARIS
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 43 12 84 60	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 43 12 84 70	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		nony@nony.fr	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i> :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Pascale LE COUPANEC 98-0402		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

La présente invention se rapporte à un nouveau produit cosmétique notamment de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères associant au moins un agent de coloration goniochromatique et au moins une matière colorante photochrome.

Par « produit de maquillage », on entend un produit contenant une matière colorante permettant le dépôt d'une couleur sur une matière kératinique (la peau, les lèvres ou les phanères) de personne humaine telle qu'un rouge à lèvres, un fard, un eye-liner, un fond de teint, un autobronzant ou encore un produit de maquillage ayant des propriétés de soin ou un produit de maquillage semi-permanent (tatouage).

Plus particulièrement, le produit considéré selon l'invention comprend au moins deux compositions cosmétiques qui peuvent être appliquées successivement sur la peau aussi bien du visage que du corps humain, sur les paupières inférieures et supérieures des êtres humains, sur les lèvres et sur les phanères comme les ongles, les sourcils, les cils ou les cheveux, ainsi qu'un procédé de maquillage bicouche du visage et du corps humain.

Par composition cosmétique, on désigne une composition telle que définie dans la directive 93/35/CEE du conseil du 14 juin 1993.

L'une des fonctions principales du maquillage consiste à apporter des effets de couleurs et/ou optiques au niveau des zones à maquiller sur la peau, les lèvres, les cils et les ongles.

D'une manière générale, ces effets sont statiques, c'est-à-dire n'évoluent ni au cours du temps, ni en fonction de la luminosité ambiante. L'évolution la plus fréquente consiste généralement en une altération progressive dans le temps des effets de couleurs et/ou optique d'origine. Cette altération est généralement dûe soit à un transfert et/ou une migration de la composition, phénomènes particulièrement prononcés pour les rouges à lèvres, soit à une mauvaise tenue des pigments présents dans la composition de maquillage vis-à-vis du sébum, phénomène plus particulièrement rencontré avec les fonds de teint.

Il n'existe donc pas à ce jour de produit de maquillage que l'on pourrait qualifier de dynamique en terme de teinte, c'est-à-dire susceptible de se modifier significativement en terme de couleur et/ou d'éclat, en réponse par exemple à une modification de la luminosité ambiante.

Or, il est clair que ce type de produit de maquillage répondrait précisément à un souhait des consommatrices qui sont à la recherche de maquillages colorés originaux contrastant avec des compositions de maquillage conventionnelles.

L'invention a précisément pour objectif principal de répondre à ce besoin. Plus particulièrement, elle vise à proposer un produit cosmétique doté d'un effet couleur et/ou optique dit dynamique.

En l'occurrence, la présente invention met notamment à profit la faculté  
5 manifestée par certaines matières colorantes photochromes à changer de couleur dès qu'elles sont soumises à un rayonnement contenant des rayons ultraviolets et ceci d'une manière réversible.

L'utilisation de pigments photochromes dans des compositions cosmétiques est connue. La demande EP 970 689 décrit un produit bi-couche de maquillage permettant de  
10 superposer à une couche de base contenant un pigment photochrome, une couche de surface contenant un filtre de lumière ultraviolette. Le maquillage correspondant permet de former des motifs qui apparaissent ou disparaissent selon la nature de la lumière mais il ne lui est associé aucune dynamique en terme de couleur. La demande WO 02/078665 propose pour sa part des compositions cosmétiques comprenant des agents photochromes  
15 de type naphthopyrane. Toutefois, ceux-ci sont incorporés dans la composition cosmétique sous une forme liquide encapsulée dans une microcapsule. Cette forme dispersible est décrite comme dotée d'une activité anti-oxydante.

D'une manière inattendue, les inventeurs ont constaté qu'il était  
particulièrement avantageux d'associer au moins une matière colorante goniochromatique  
20 à au moins une matière colorante photochrome spécifique pour obtenir un effet dynamique original en terme de couleur et d'éclat.

En l'occurrence, la présente invention concerne, selon un premier aspect, un produit cosmétique notamment de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères comprenant au moins une première et une seconde compositions, la première composition  
25 comprenant, dans un premier milieu physiologiquement acceptable, au moins une première matière colorante et la seconde composition comprenant dans un second milieu physiologiquement acceptable, au moins une seconde matière colorante, l'une des matières colorantes étant au moins un agent de coloration goniochromatique et l'autre matière colorante étant photochrome.

30 Avantageusement, l'association d'une matière colorante photochrome conforme à l'invention à au moins un agent de coloration goniochromatique dans une composition cosmétique plus particulièrement destinée au maquillage permet de conférer à

ladite composition une dynamique rapide et réversible en terme d'effet de teinte et/ou d'éclat. Ainsi, l'écart de teinte est suffisamment significatif pour être remarqué à l'œil nu. D'autre part, il est immédiat, c'est-à-dire se manifeste dans un délai très court, après soit l'exposition du maquillage à un rayonnement UV, soit arrêt de cette exposition.

5           Outre cet aspect « effet de teinte et/ou d'éclat dynamique », les produits selon l'invention sont tout particulièrement avantageux pour suppléer au phénomène d'altération des couleurs qui a été discuté précédemment et qui est généralement lié à une mauvaise tenue des pigments conventionnels au sébum. L'association à ces pigments d'une matière colorante photochrome conforme à l'invention permet en effet avantageusement de  
10           compenser ce type d'altération dans la mesure où ledit colorant photochrome est capable à lui seul, en réponse à une excitation lumineuse de type UV, de restituer un effet coloré équivalent à celui procuré initialement par lesdits pigments.

          Comme précisé précédemment, le produit selon l'invention comprend deux (ou plusieurs) compositions physiologiquement acceptables.

15           Les compositions peuvent être conditionnées séparément ou ensemble dans un même article de conditionnement ou dans deux (ou plusieurs) articles de conditionnement séparés ou distincts. Chaque composition peut être une poudre libre ou compactée, un fond de teint, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un blush, un rouge à lèvres, un baume à lèvres, un brillant à lèvres, un crayon à lèvres ou à yeux, un mascara, un eye-  
20           liner, un vernis à ongles ou encore un produit de maquillage du corps ou de coloration de la peau. En l'occurrence, la première composition du produit selon l'invention peut constituer une couche de base appliquée sur le support à maquiller, notamment les lèvres et la seconde composition, une couche de dessus (ou « top coat »). Il est toutefois possible d'appliquer, sous la première couche, une sous couche ayant la constitution ou non de la  
25           seconde composition. Il est également possible de déposer une surcouche sur la seconde couche ayant une constitution identique ou non à celle de la première couche.

          L'invention concerne selon un autre de ses aspects, un kit de maquillage contenant un produit cosmétique de maquillage tel que défini précédemment, dans lequel les différentes compositions peuvent être notamment conditionnées séparément et sont  
30           accompagnées de moyens d'application appropriés. Ces moyens peuvent être des pinceaux, des brosses, des stylos, des crayons, des feutres, des plumes, des éponges et/ou des mousses.

L'invention se rapporte aussi selon un autre de ses aspects, à un procédé de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères consistant à appliquer sur la peau, les lèvres et/ou les phanères un produit cosmétique de maquillage tel que défini précédemment.

5 Plus particulièrement, on applique, en une première couche, une première composition comprenant dans un premier milieu physiologiquement acceptable au moins une matière colorante photochrome, puis l'on applique, sur tout ou partie de ladite première couche, une couche de la seconde composition comprenant, dans un second milieu physiologiquement acceptable, au moins un agent de coloration goniochromatique.

10 De préférence, le maquillage obtenu est un maquillage bicouche. En particulier, la couche de base est un fond de teint, un fard, un rouge à lèvres, un brillant à lèvres, un eye-liner, un produit de maquillage du corps, et la couche du dessus ou « top coat » un produit de soin ou de protection.

De préférence, on laisse sécher la première couche de la première composition  
15 dite couche de base, avant d'appliquer la seconde couche de la seconde composition.

L'ordre de superposition, et/ou le mode de superposition des deux compositions à savoir total ou partiel, peut par ailleurs être intéressant pour conférer des effets visuels supplémentaires. La seconde couche peut par exemple être disposée de manière à former des motifs, à la surface de la couche de base. Ainsi, lorsque la couche du  
20 dessus (top coat) contient la matière colorante photochrome, il est possible d'appliquer la seconde couche sur une partie seulement de la première couche contenant l'agent goniochromatique. Seule la partie sur laquelle sont superposées les deux couches sera susceptible de présenter un effet de couleur en absence de rayonnement UV.

Ce maquillage bicouche peut être adapté pour tous les produits de maquillage  
25 de la peau aussi bien du visage que du scalp et du corps d'êtres humains, des muqueuses comme les lèvres, de l'intérieur des paupières inférieures, et des phanères comme les ongles, les cils, les cheveux, les sourcils, voire les poils.

### **MATIERE COLORANTE PHOTOCHROME**

30 D'une manière générale, une matière colorante photochrome est une matière colorante ayant la propriété de changer de teinte lorsqu'elle est éclairée par de la lumière ultraviolette et de rétablir sa couleur initiale lorsqu'elle n'est plus éclairée par cette lumière



ou encore de passer d'un état non coloré à un état coloré et inversement. En d'autres termes, une telle matière présente des teintes différentes selon qu'elle est éclairée par de la lumière contenant une certaine quantité de radiations UV comme la lumière solaire ou de la lumière artificielle.

5           Au sens de la présente invention, « matière colorante photochrome » désigne une matière colorante se caractérisant par un écart de teinte  $\Delta E$  au moins égal à 5.

          Au sens de la présente invention,  $\Delta E$  figure l'écart de teinte observé au niveau de la matière photochromique entre son état excité, c'est-à-dire en présence d'irradiation UV et son état non excité, c'est-à-dire en absence d'irradiation UV.

10           Le  $\Delta E$  peut être déterminé à partir de l'espace chromatique et plus particulièrement à partir des coordonnées chromatiques spécifiques de la matière colorante photochrome considérée, évaluées d'une part au terme de 2 minutes d'exposition à une radiation UV, généralement à l'aide d'une lumière artificielle contenant un rayonnement UV, et d'autre part au repos, c'est-à-dire 5 secondes après l'arrêt de la radiation.

15           Plus précisément, le protocole de mesure est le suivant :

- 1 % en poids de la matière colorante photochrome considérée est formulée dans 100 % en poids d'une base blanche de rouge à lèvres de la composition suivante :

	-	octyl-2 dodecanol	0,5 %
	-	hectorite modifiée par chlorure de	
20		di-stearyl di-methyl ammonium	0,6 %
	-	lanoline liquide	27,2 %
	-	cire microcristalline	10,5 %
	-	cire d'abeille polyglycérinée (3 moles)	4,2 %
	-	lanoline acétylée	6,7 %
25	-	huile d'arara (esters d'acide oléique)	13,5 %
	-	cire de lanoline oxypropylénée (5 op)	6,7 %
	-	érucate d'oléyle	13,5 %
	-	triglycérides d'acides oléique-linoléique-	
		linoléique	1,7 %
30	-	triglycérides d'acides palmitique-	
		oléique-linoléique	13,5 %
	-	hyaluronate de sodium	0,1 %



- conservateurs	0,1 %
- vitamine	0,5 %
- filtre UV	0,7 %

5 Sur une carte de contraste de marque LENETA et de référence FORM 1A PENOPAC, on étale une couche de 50 µm d'épaisseur de la composition, à l'aide d'un étaleur automatique. La couche recouvre au moins le fond blanc de la carte.

Les mesures de réflexion sont effectuées à l'aide d'un spectrocolorimètre MINOLTA 3700D. On détermine ainsi les coordonnées trichromatiques initiales de la  
10 composition avant irradiation ( $L_0$ ,  $a_0$  et  $b_0$ ). On soumet ensuite la composition à un flux de 2 mW/cm<sup>2</sup> d'un rayonnement UVA pendant deux minutes puis aussitôt après l'arrêt de l'irradiation, on détermine les nouvelles coordonnées trichromatiques ( $L$ ,  $a$  et  $b$ ). Il s'écoule moins de 5 secondes entre l'arrêt de l'irradiation et la détermination des nouvelles coordonnées.

15 Le  $\Delta E$  est calculé de la manière suivante :

$$\Delta E = [(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2]^{1/2}$$

Avantageusement, les matières colorantes photochromes selon l'invention possèdent un  $\Delta E$  au moins égal à 5, notamment supérieur ou égal à 10, en particulier supérieur ou égal à 25 plus particulièrement supérieur ou égal à 35 voire supérieur ou égal  
20 à 45.

Une mesure de  $\Delta E$  supérieure à 30 environ signifie que la matière colorante photochrome donne une couleur vive.

Dans le cadre de la présente invention, les matières colorantes photochromes ont par ailleurs pour avantage de répondre à bref délai soit à une excitation par de la  
25 lumière UV soit à un arrêt d'une telle excitation. Il s'en suit une modification rapide en terme de coloration. Cette modification de teinte peut ainsi se traduire dans un laps de temps avantageusement inférieur ou égal à 2 minutes, notamment inférieur ou égal à 1 minute et en particulier inférieur ou égal à 50 secondes.

Selon une variante de l'invention, le produit selon l'invention contient au  
30 moins deux matières colorantes photochromes telles que définies ci-dessus, notamment au sein d'une même composition, en association ou non à une matière colorante non photochrome.

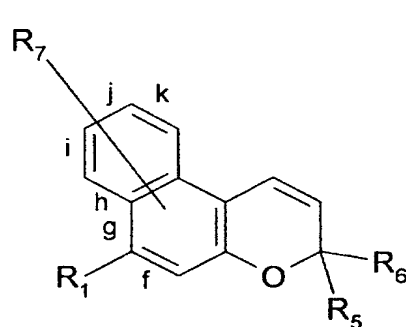
La matière colorante photochrome considérée selon l'invention peut être présente à une quantité variant de 0,001 à 20 % en poids, notamment de 0,005 à 10 % en poids, en particulier de 0,01 à 5 % en poids, et plus particulièrement de 0,05 à 2 % en poids, voire de 0,1 à 1 % en poids, par rapport au poids total de la composition la

contenant.

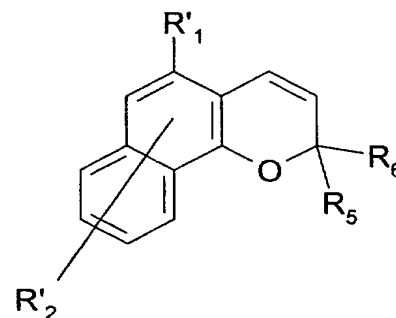
Les matières colorantes photochromes selon l'invention peuvent être présentes sous une forme solubilisée ou dispersée au sein de la première ou seconde composition. Selon une variante particulière, elles y sont présentes sous une forme solubilisée.

Plus particulièrement, les matières colorantes photochromes considérées selon l'invention sont de nature organique.

Plus précisément, les matières colorantes organiques photochromes selon l'invention sont des naphtopyranes, et plus particulièrement sont choisies parmi des 3H-naphtho-[2,1-b]-pyranes qui peuvent être représentés par la formule (I) <sup>et</sup> des 2H-naphtho-[1,2-b]-pyranes qui peuvent être représentés par la formule (II) :



(I)



(II)

dans lesquelles :

- R1 représente :

- (i) un atome d'hydrogène;

- (ii) un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12, voire 1 à 6 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;

- (iii) un cycle hydrocarboné formé avec l'une des liaisons "f" ou "gh" et le radical R7; ou

- (iv) un groupement choisi parmi  $-\text{COOR}_4$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_2\text{R}_3$ ,  $-\text{NR}_2\text{R}_3$ ,  $-\text{OR}_4$  et  $-\text{SR}_4$ , dans lequel :

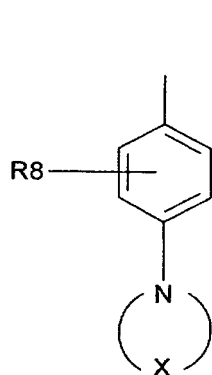
-  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  soit représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 12, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P,

soit pris ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, forment un hétérocycle hydrocarboné, saturé ou insaturé, comportant 3 à 10, notamment 4 à 6 atomes de carbone et éventuellement 1 à 5 autres hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, ledit cycle étant éventuellement substitué par au moins un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comportant éventuellement 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

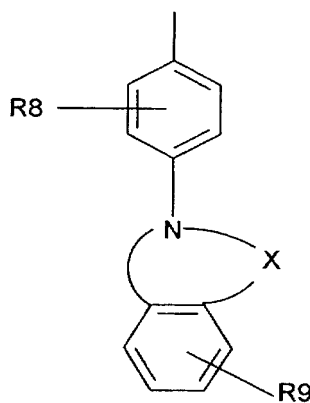
-  $\text{R}_4$  représente un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 12, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl, et/ou éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

-  $\text{R}_5$  et  $\text{R}_6$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement choisi parmi :

- (i) les groupements aminoaryles cycliques saturés de formule (IIa) ou (IIb) :



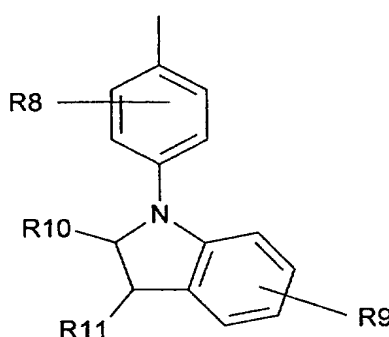
(IIa)



(IIb)

dans lesquelles le cycle comportant N et X est un cycle saturé qui comprend au total 3 à 30 atomes, notamment 4 à 10 et en particulier 5 à 8, voire 5, 6 ou 7 atomes, inclus l'azote, le reste étant des atomes de carbone et/ou des hétéroatomes choisis parmi O, S, Si, P et/ou des groupements choisis parmi -NH et -NR avec R représentant un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

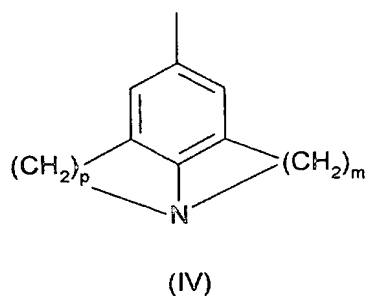
- (ii) les groupements indolinoaryles de formule (III) :



(III)

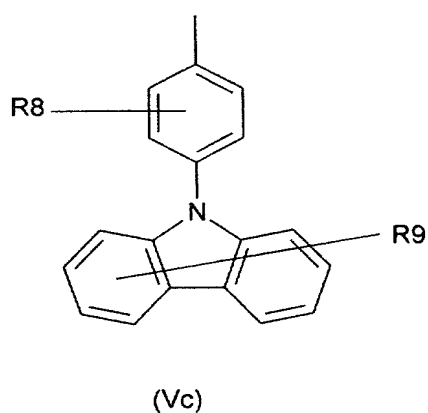
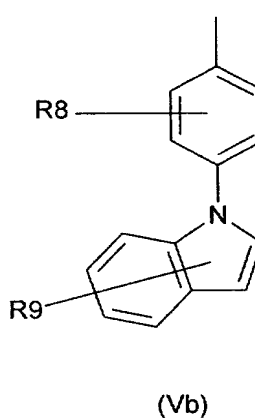
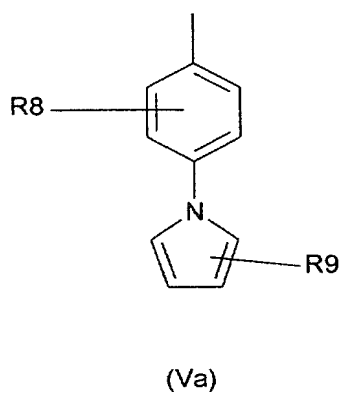
dans laquelle  $R_{10}$  et  $R_{11}$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement choisi parmi (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12, voire 1 à 6 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl; (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl; (iii) les groupements -CN (nitrile), -COOH (carboxylate), -NO<sub>2</sub> (nitro); (iv) un atome d'hydrogène; (v) un groupement choisi parmi -C(O)NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -OR<sub>4</sub> ou -SR<sub>4</sub> avec R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> ayant les significations données ci-dessus; (vi) les radicaux  $R_{10}$  et  $R_{11}$  pouvant former ensemble un cycle hydrocarboné saturé ou insaturé ayant au total 5 à 8 atomes (incluant les atomes du cycle indoline), lesdits atomes étant choisis parmi C, O, S et/ou NR avec R représentant H ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, voire 1 à 12 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P,

- (iii) les groupements de formule (IV) :



dans laquelle m et p sont, indépendamment l'un de l'autre, des entiers allant de 2 à 5;

- 5                   - (iv) les groupements aminoaryles cycliques insaturés de formules (Va), (Vb) ou (Vc) :



- 10                   dans lesquelles  $R_8$  et  $R_9$ , représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement choisi parmi (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12, voire 1-6 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques,

saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl; (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl; (iii) les groupements -CN (nitrile), -COOH (carboxylate), -NO<sub>2</sub> (nitro); (iv) un atome d'hydrogène; (v) un groupement choisi

5 parmi -C(O)NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -OR<sub>4</sub> ou -SR<sub>4</sub> avec R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> ayant les significations données ci-dessus;

- (v) un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 2 à 18, et en particulier 3 à 12 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P; et

10 notamment un groupement choisi parmi -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CONR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> et -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OR<sub>4</sub> avec R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> ayant les significations données ci-dessus;

- R<sub>7</sub> représente un groupement choisi parmi :

- (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou

15 éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;

- (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl;

- (iii) les groupements -CN (nitrile), -COOH (carboxylate), -NO<sub>2</sub> (nitro); -N=N- (azo); =NH (imino); -CONH<sub>2</sub> (amide);

- (iv) un atome d'hydrogène;

- (v) un groupement choisi parmi -C(O)NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -OR<sub>4</sub> ou -SR<sub>4</sub> avec R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> ayant les significations données ci-dessus;

- (vi) le radical R<sub>7</sub> pouvant en outre former, avec l'une des liaisons "i", "j", "k", ou "g,h" prises avec le radical R<sub>1</sub>, ou "f" prise avec le radical R<sub>1</sub>, un cycle

25 hydrocarboné saturé ayant au total 3 à 8, notamment 4 à 7, et en particulier 5 ou 6, atomes de carbone, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

- R'<sub>1</sub> représente un groupement choisi parmi :

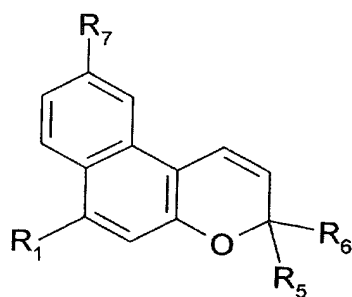
- un atome d'hydrogène;

- (ii) un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou

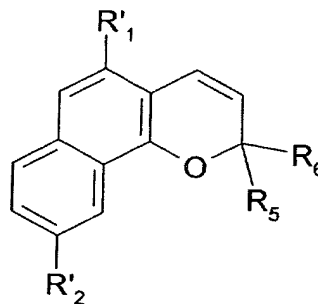
30 éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;

- (iii) un groupement choisi parmi  $-C(O)NR_2R_3$ ,  $-NR_2R_3$ ,  $-OR_4$  et  $-SR_4$ , avec  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  ayant les significations données ci-dessus;
- $R'_2$  représente un groupement choisi parmi :
  - (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;
  - (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl;
  - (iii) les groupements  $-CN$  (nitrile),  $-COOH$  (carboxylate),  $-NO_2$  (nitro);  $-N=N-$  (azo);  $=NH$  (imino);  $-CONH_2$  (amide);
  - (iv) un atome d'hydrogène;
  - (v) un groupement choisi parmi  $-C(O)NR_2R_3$ ,  $-NR_2R_3$ ,  $-OR_4$  ou  $-SR_4$  avec  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  ayant les significations données ci-dessus.

Notamment, les matières colorantes organiques photochromes selon l'invention peuvent répondre à l'une des formules (Ia) et (IIa) suivantes :



(Ia)



(IIa)

dans lesquelles  $R_1$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R'_1$  et  $R'_2$  sont définis tels que précédemment.

En particulier,  $R_1$  peut représenter un atome d'hydrogène; un cycle hydrocarboné avec l'une des liaisons "f" ou "gh" et le radical  $R_7$ ; ou un groupement choisi parmi  $-COOR_4$ ,  $-NR_2R_3$ ,  $-OR_4$  et  $-SR_4$ , dans lequel :

- $R_2$  et  $R_3$  soit peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 12, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P,

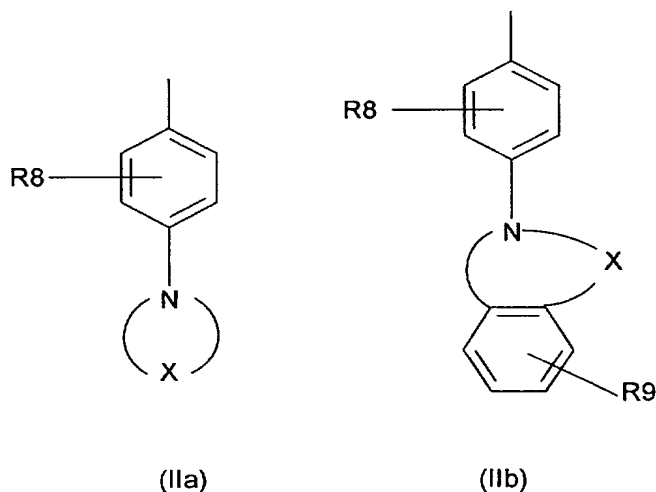


soit pris ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, peuvent former un hétérocycle hydrocarboné, saturé ou insaturé, comportant 3 à 10, notamment 4 à 6 atomes de carbone et éventuellement 1 à 5 autres hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, ledit cycle étant éventuellement substitué par au moins un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comportant éventuellement 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

-  $R_4$  peut représenter un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl, et/ou éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P.

En l'occurrence  $R_5$  et  $R_6$  peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un groupement choisi parmi :

- les groupements aminoaryles cycliques saturés de formule (IIa) ou (IIb)



dans lesquelles le cycle comportant N et X est un cycle saturé qui comprend au total 3 à 30 atomes, notamment 4 à 10 et encore en particulier 5, 6 ou 7 atomes, inclus l'azote, le reste étant des atomes de carbone et/ou des hétéroatomes choisis parmi O, S, Si, P et/ou des groupements choisis parmi -NH et -NR avec R représentant un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

- un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 2 à 18, et en particulier 3 à 12 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P; et notamment un groupement choisi parmi  $-C_6H_4-CONR_2R_3$ ,  $-C_6H_4-NR_2R_3$  et  $-C_6H_4-OR_4$  avec  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  ayant les significations données ci-dessus;

Notamment,  $R_7$  peut représenter un groupement choisi parmi :

- (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;
- (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl;
- (iii) les groupements  $-CN$  (nitrile),  $-COOH$  (carboxylate),  $-NO_2$  (nitro);  $-N=N-$  (azo);  $=NH$  (imino);  $-CONH_2$  (amide);
- (iv) un atome d'hydrogène;
- (v) un groupement choisi parmi  $-NR_2R_3$ ,  $-OR_4$  ou  $-SR_4$  avec  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  ayant les significations données ci-dessus;
- (vi) le radical  $R_7$  pouvant en outre former, avec l'une des liaisons "i", "j", "k", ou "g,h" prises avec le radical  $R_1$ , ou "f" prise avec le radical  $R_1$ , un cycle hydrocarboné saturé ayant au total 3 à 8, notamment 4 à 7, et en particulier 5 ou 6 atomes de carbone, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P.

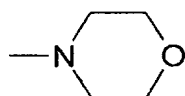
En particulier,  $R'_1$  peut représenter l'hydrogène ou un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 1-18, et en particulier 1 à 12 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl.

Notamment,  $R'_2$  représente l'hydrogène ou un groupement choisi parmi  $-NO_2$ ,  $-NR_2R_3$  et  $-C(O)NR_2R_3$ , dans lesquels  $R_2$  et  $R_3$ , soit représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 12, et en particulier 1 à 6, atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P; soit pris ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, forment un hétérocycle hydrocarboné, saturé ou insaturé, comportant 3 à 10, notamment 4 à 6 atomes de carbone et éventuellement 1 à 5

autres hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, ledit cycle étant éventuellement substitué par au moins un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comportant éventuellement 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P.

5 On peut plus particulièrement citer les matières colorantes photochromes de formule (I) ou (Ia) pour lesquelles :

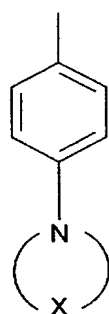
-  $R_1$  représente l'hydrogène; ou un groupement -COOR avec R étant un radical hydrocarboné saturé ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et notamment un radical méthyle ou éthyle; ou un groupement



10

et/ou

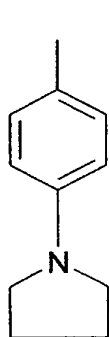
-  $R_5$  et  $R_6$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, soit (i) un groupement de formule (IIa) :



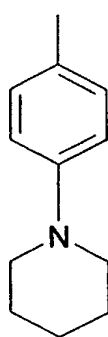
(IIa)

15

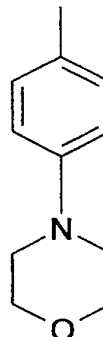
dans laquelle le cycle comportant N et X est un cycle saturé qui comprend au total 4 à 7 atomes, notamment 5 ou 6 atomes, inclus l'azote, et notamment 3 à 5 atomes de carbone et 0 ou 1 atome d'oxygène; et en particulier un groupement de formule:



ou

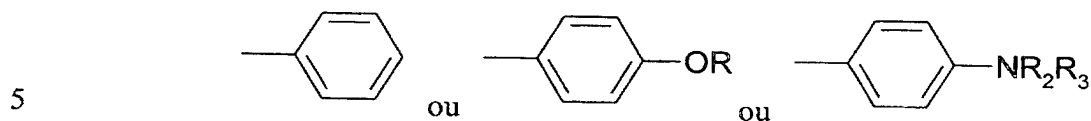


ou



soit (ii) un groupement hydrocarboné ayant 5 à 14, notamment 6 à 10 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 2 hétéroatomes choisis parmi N, O ou S;

en particulier un groupement



dans lesquelles R est un radical hydrocarboné saturé ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et notamment un radical méthyle ou éthyle; et R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

et/ou

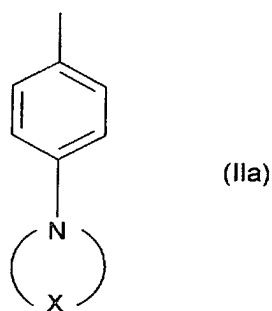
- R<sub>7</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupement -NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, avec R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentant, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et notamment un groupement méthyle et/ou éthyle.

On peut également citer les colorants organiques de formule (II) ou (IIa) pour lesquelles :

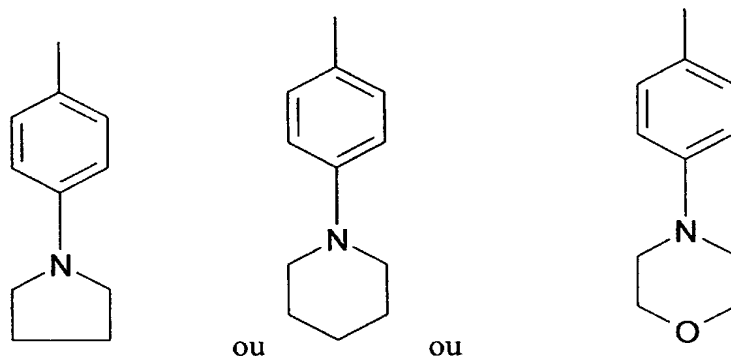
- R'<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou un groupement -COOR avec R étant un radical hydrocarboné saturé ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et notamment un radical méthyle ou éthyle;

et/ou

- R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent, indépendamment l'un de l'autre, soit (i) un groupement de formule (IIa) :

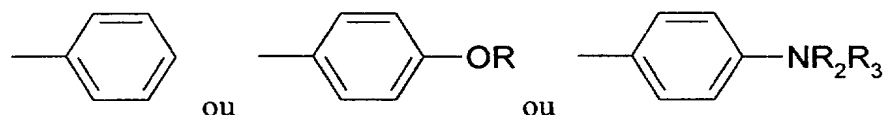


dans laquelle le cycle comportant N et X est un cycle saturé qui comprend au total 4 à 7 atomes, notamment 5 à 6 atomes, inclus l'azote, et notamment 4 à 5 atomes de carbone et 0 ou 1 atome d'oxygène; et en particulier un groupement de formule:



- 5                      soit (ii) un groupement hydrocarboné ayant 5 à 14, notamment 6 à 10 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 2 hétéroatomes choisis parmi N, O ou S;

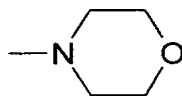
en particulier un groupement :



- 10                      dans lesquelles R est un radical hydrocarboné saturé ayant 1 à 12, notamment 1-6 atomes de carbone, et notamment un radical méthyle ou éthyle; et R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

15                      et/ou

- R'<sub>2</sub> représente l'hydrogène, ou un groupement -NR'R'' avec R' et R'', identiques ou différents, représentant un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et notamment un groupement méthyle et/ou éthyle; ou un groupement



20

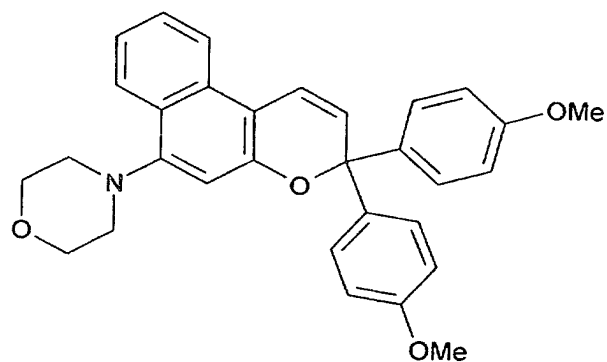
A titre représentatif et non limitatif des matières colorantes de type naphthopyrane, on peut citer celles décrites dans les demandes WO94/22850, WO98/45281 et WO00/18755.



Conviennent tout particulièrement à l'invention les composés suivants :

Le 3,3-di(4-méthoxyphényl)-6-morpholino-3H-naphto[2,1-b]pyrane de

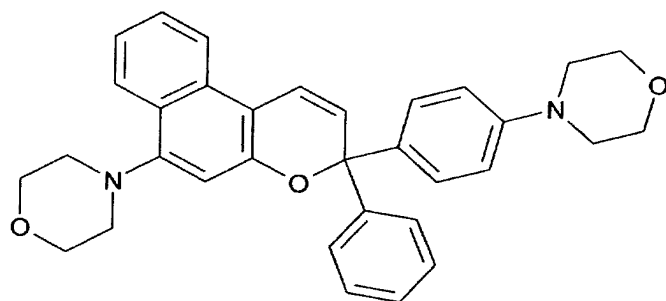
formule :



5

Le 3-phényl-3-(4-morpholinophényl)-6-morpholino-3H-naphto[2,1-b]pyrane de

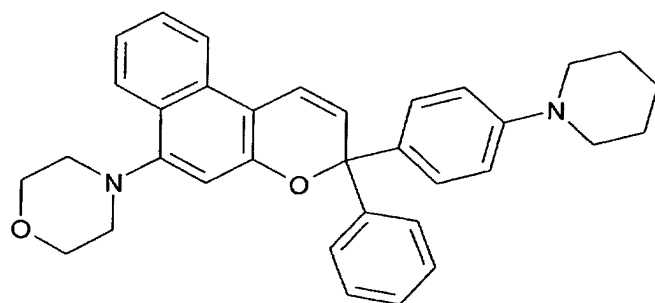
formule :



10

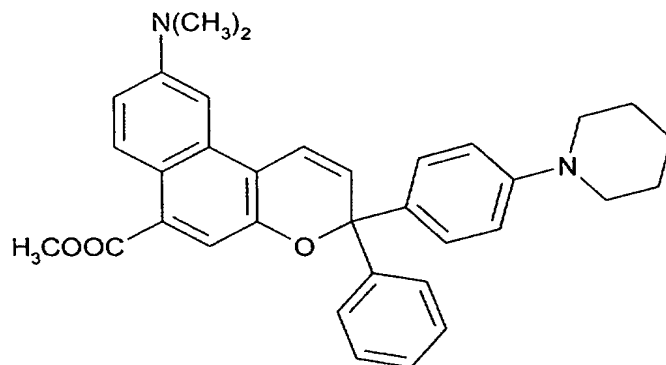
Le 3-phényl-3-(4-pipéridinophényl)-6-morpholino-3H-naphto[2,1-b]pyrane de

formule :



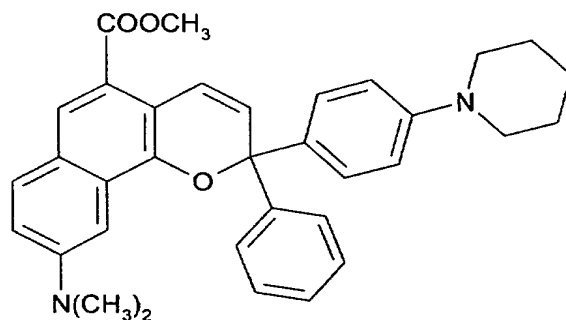
15

Le 3-phényl-3-(4-pipéridinophényl)-6-carboxyméthyl-9-N-diméthyl-3H-naphtho[2,1-b]pyrane de formule :



5

Le 2-phényl-2-(4-pipéridinophényl)-5-carboxyméthyl-9-N-diméthyl-2H-naphtho[1,2-b]pyrane de formule :



10

et leurs mélanges.

### AGENTS DE COLORATION GONIOCHROMATIQUES

Par « agent de coloration gionochromatique », on désigne au sens de la présente invention un agent de coloration permettant d'obtenir, lorsque la composition le contenant est étalée sur un support, un trajet de couleur dans le plan  $a^*b^*$  de l'espace colorimétrique CIE 1976 qui correspond à une variation  $Dh$  de l'angle de la teinte  $h$  d'au moins  $20^\circ$  lorsque l'on fait varier l'angle d'observation par rapport à la normale entre  $0^\circ$  et  $80^\circ$ , pour un angle d'incidence de la lumière de  $45^\circ$ .



Le trajet de couleur peut être mesuré par exemple au moyen d'un spectrogoniorélectomètre de marque INSTRUMENT SYSTEMS et de référence GON 360 GONIOMETER, après que la composition cosmétique ait été étalée à l'état fluide avec une épaisseur de 300  $\mu\text{m}$  au moyen d'un étaleur automatique sur une carte de contraste de  
 5 marque ERICHSEN et de référence Typ 24/5, la mesure étant effectuée sur le fond noir de la carte.

L'agent de coloration goniochromatique peut être présent par exemple en une quantité pouvant varier, en poids par rapport au poids total de la composition le contenant, de 0,1 à 60 %, voire de 1 à 20 % ou de 2 à 15 %, et mieux de 2 à 10 %, notamment pour  
 10 une composition destinée à être appliquée sur les lèvres. Une composition de vernis à ongles pourra contenir par exemple entre 0,1 % et 5 % d'agent de coloration goniochromatique ; un fond de teint pourra en contenir de 10 à 15 % et un rouge à lèvres pourra en contenir de 2 à 8 % en poids.

L'agent de coloration goniochromatique peut être choisi de manière à présenter  
 15 un changement de couleur relativement important avec l'angle d'observation.

L'agent de coloration goniochromatique peut être choisi par exemple parmi les structures multicouche interférentielles et les agents de coloration à cristaux liquides.

Dans le cas d'une structure multicouche, celle-ci peut comporter par exemple au moins deux couches, chaque couche, indépendamment ou non de la (ou les) autre(s)  
 20 couche(s), étant réalisée par exemple à partir d'au moins un matériau choisi dans le groupe constitué par les matériaux suivants :  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Va}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{MoS}_2$ , cryolithe, alliages, polymères et leurs associations.

Quant aux particules goniochromatiques à cristaux liquides susceptibles d'être  
 25 mises en œuvre dans la composition selon l'invention, elles peuvent notamment être à base de polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation d'un mélange de monomères comprenant :

- a) au moins un premier monomère A de formule (I)  $\text{Y1-A1-M1-A2-Y2}$  dans laquelle

30 -i)  $\text{Y1}$  et  $\text{Y2}$ , identiques ou différents, représentent un groupe polymérisable choisi parmi les groupements acrylate ou méthacrylate, un groupement époxy, un groupe isocyanate, hydroxy, vinyléther ( $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) ou vinylester ( $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), et



- ii) A1 et A2, identiques ou différents, représentent un groupement de formule  $-C_nH_{2n}-$ , dans laquelle n est un nombre entier allant de 0 à 20 et un ou plusieurs groupes méthylène dudit groupement  $-C_nH_{2n}-$  pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, et

5           - iii) M1 désigne un groupement de formule générale (I')  $-R_1-X_1-R_2-X_2-R_3-X_3-R_4-$ , dans laquelle  $R_1, R_2, R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, désignent un groupement divalent choisi parmi  $-O-$ ,  $-COO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-N=N-$ ,  $-N=N(O)-$ , et  $-R_2-X_2-R_3-$  ou  $-R_2-X_2-$  ou  $-R_2-X_2-R_3-X_3-$  pouvant également être une liaison covalente simple, et  $X_1, X_2, X_3$  sont des groupements, identiques ou différents,  
10           choisis parmi les groupements 1,4-phénylène, 1,4-cyclohexylène, les groupements arylènes ou hétéroarylènes ayant un noyau aryle comprenant de 6 à 10 atomes éventuellement substitués par B1 et/ou B2 et/ou B3, ledit hétéroarylène contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes O, N et S, les groupements cycloalkylènes ayant de 3 à 10 atomes de carbones éventuellement substitués par  $-B1$  et/ou  $-B2$  et/ou  $-B3$ ,  $-B1$ ,  $-B2$ , et  $-B3$ ,  
15           identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyle en  $C_1-C_{20}$ , alkoxy en  $C_1-C_{20}$ , alkylthio en  $C_1-C_{20}$ , alkyl( $C_1-C_{20}$ ) carbonyl, alkoxy( $C_1-C_{20}$ ) carbonyl, alkyl( $C_1-C_{20}$ ) thiocarbonyl,  $-OH$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-CN$ ,  $-NO_2$ , formyle, acétyle, et des groupements alkyle, alkoxy ou alkylthio ayant de 1 à 20 atomes de carbone, interrompus par un ou plusieurs atome(s) d'oxygène ou un ou plusieurs atome(s) de soufre ou un ou plusieurs groupe(s)  
20           ester,

et

- b) au moins un deuxième monomère B chiral de formule (II)  $V1-A'1-W1-Z-W2-A'2-V2$ , dans laquelle

- i) V1 et V2, identiques ou différents, désignent un groupement choisi parmi  
25           un groupement acrylate ou méthacrylate, un groupement époxy, un groupement vinyléther ou vinylester, un groupement isocyanate, un alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un alkoxy en  $C_1-C_{20}$ , un alkylthio en  $C_1-C_{20}$ , un alkoxy( $C_1-C_{20}$ ) carbonyl, un alkyl( $C_1-C_{20}$ )thiocarbonyl,  $-OH$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-CN$ ,  $-NO_2$ , formyle, acétyle et des groupements alkyle, alkoxy ou alkylthio, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, et interrompus par un ou plusieurs atome(s) d'oxygène  
30           ou un ou plusieurs atome(s) de soufre ou un ou plusieurs groupe(s) ester ( $-CO-O-$ ),

et au moins V1 ou V2 désigne un\* groupe polymérisable choisi parmi les groupements acrylate ou méthacrylate, un groupement époxy, un groupe isocyanate, hydroxy, vinyléther ( $-O-CH=CH_2$ ) ou vinylester ( $-CO-O-CH=CH_2$ ),

- ii) A'1 et A'2, identiques ou différents, représentent un groupement de  
5 formule  $-C_nH_{2n}-$ , dans laquelle n est un nombre entier allant de 0 à 20 et un ou plusieurs groupes méthylène dudit groupement  $C_nH_{2n}$  pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, et

- iii) W1 et W2 désignent un groupement divalent de formule générale  $R'_1-X'_1-R'_2-X'_2-R'_3-$  dans laquelle  $R'_1$ ,  $R'_2$  et  $R'_3$ , identiques ou différents, désignent un  
10 groupement divalent choisi parmi  $-O-$ ,  $-COO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-N=N-$ ,  $-N=N(O)-$ , et  $R'_1$ ,  $R'_2$ ,  $R'_3$  ou  $R'_2-X'_2$  peut également être une liaison covalente simple, et  $X'_1$  et  $X'_2$  sont des groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements 1,4-phénylène, 1,4-cyclohexylène, les groupements arylènes ou hétéroarylènes ayant un noyau aryle comprenant de 6 à 10 atomes éventuellement  
15 substitués par B'1 et/ou B'2 et/ou B'3, ledit hétéroarylène contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes O, N et S, les groupements cycloalkylènes ayant de 3 à 10 atomes de carbones éventuellement substitués par  $-B'1$  et/ou  $-B'2$  et/ou  $-B'3$ ,  $-B'1$ ,  $-B'2$ , et  $-B'3$ , identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyle en  $C_1-C_{20}$ , alkoxy en  $C_1-C_{20}$ , alkylthio en  $C_1-C_{20}$ , alkyl( $C_1-C_{20}$ )carbonyl, alkoxy ( $C_1-C_{20}$ )carbonyl,  
20 alkyl( $C_1-C_{20}$ )thiocarbonyl,  $-OH$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-CN$ ,  $-NO_2$ , formyle, acétyle, et des groupements alkyle, alkoxy ou alkylthio ayant de 1 à 20 atomes de carbone, interrompus par un ou plusieurs atome(s) d'oxygène ou un ou plusieurs atome(s) de soufre ou un ou plusieurs groupe(s) ester,

et Z désigne un groupement chiral divalent comprenant au moins 4 atomes de  
25 carbone, notamment de 4 à 20 atomes de carbone, et mieux de 4 à 10 atomes de carbone, (le groupement chiral divalent comprenant au moins un carbone asymétrique, notamment un ou deux carbones asymétriques, et en particulier deux carbones asymétriques) et en particulier un groupe chiral divalent issu du groupe des dianhydrohexites, hexoses, pentoses, les dérivés binaphthyle (groupements binaphtyle), les dérivés biphényle  
30 (groupements biphényle), les dérivés d'acides tartriques ou des glycols optiquement actifs.

De préférence, le polymère à cristaux liquides est obtenu par polymérisation d'un mélange de monomères comprenant :

- a) au moins un premier monomère A de formule (I)  $Y1-A1-M1-A2-Y2$   
dans laquelle

-i)  $Y1$  et  $Y2$ , identiques ou différents, représentent un groupe acrylate ou méthacrylate, de préférence un groupe acrylate ;

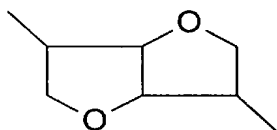
5           - ii)  $A1$  et  $A2$ , identiques ou différents, représentent un groupement de formule  $-C_nH_{2n}-$ , dans laquelle  $n$  est un nombre entier allant de 1 à 20, de préférence allant de 2 à 6, et mieux égal à 4 ;

          - iii)  $M1$  désigne un groupement de formule générale (I')  
 $-R_1-X_1-R_2-X_2-R_3-X_3-R_4-$ , dans laquelle  $R1$  et  $R4$  désignent  $-O-$ ,  $R_2$  et  $R_3$  désignent  $-COO-$ ,  
10           et  $X1, X2, X3$  sont un groupement 1,4 phénylène, le groupe carbonyle  $-CO-$   
respectivement de  $R_2$  et de  $R_3$  étant lié respectivement au groupement  $X1, X3$ ,  
et

- b) au moins un deuxième monomère B chiral de formule (II)  
 $V1-W1-Z-W2-V2$ , dans laquelle

15           - i)  $V1$  désigne un groupement acrylate ou méthacrylate, et de préférence un  
groupe acrylate, et  $V2$  désigne un groupement alkyle en  $C_1-C_{20}$ , un alkoxy en  $C_1-C_{20}$ , un  
alkoxy( $C_1-C_{20}$ )carbonyle,  $-OH$ , et de préférence désigne un groupement alkoxy en  $C_1-C_{20}$ ,  
notamment en  $C_1-C_4$ , et en particulier un groupement méthoxy ;

          ii)  $W1$  représente un groupement divalent de formule  $-X'1-CO-O-$ ,  
20            $W2$  représente un groupement divalent de formule  $-O-CO-X'1-$ ,  
dans lesquelles  $X'1$  désigne un groupe 1,4-phénylène,  
et  $Z$  désigne un groupement chiral à deux liaisons, issu du groupement  
dianhydrohexite, en particulier un radical divalent de formule :



25           De préférence, le mélange de monomères comprend de 70 à 99 % en poids de  
monomère A et de 1 à 30 % en poids de monomère B, par rapport au poids total de  
monomère A et de monomère B, et mieux comprend de 90 à 95 % en poids de monomère  
A et de 5 à 10 % en poids de monomère B.



De préférence, la concentration des groupes polymérisables présents dans le mélange de monomère A et de monomère B (groupes polymérisables Y1, Y2 du monomère A et groupes polymérisables V1, V2 du monomère B) va de 3,2 à 15 mmol/g.

5 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polymère à cristaux liquides est tel que le mélange de monomère A et de monomère B comprend des groupes polymérisables, dont au moins 90 % sont présents dans des monomères ayant au moins deux groupes polymérisables, en une concentration allant de 3,2 à 15 mmol/g.

En particulier, le polymère à cristaux liquide comprend essentiellement ou consiste en un mélange des monomères A et B définis précédemment.

10 Le polymère à cristaux liquide présente notamment un pas d'hélice supérieur à 450 nm, notamment allant de 455 nm à 5000 nm, en particulier allant de 455 nm à 1000 nm, voire allant de 455 nm à 650 nm.

Le monomère A peut posséder un poids moléculaire moyen en poids allant de 150 à 800, et notamment allant de 460 à 625. Le monomère A peut être en particulier un  
15 dérivé de dibenzoate d'hydroquinone non substitué.

Le monomère B peut avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 500 à 1000, et notamment allant de 500 à 700.

Le polymère à cristaux liquides peut posséder un poids moléculaire moyen en poids inférieur à 625.

20 Le polymère à cristaux liquides défini précédemment peut être préparé suivant les procédés connus dans l'état de la technique, tels que ceux décrits dans les documents US 5362315, US 5807497, à partir du mélange de monomère décrit précédemment.

La polymérisation du mélange de monomères orienté peut, de manière déjà connue, se faire par exemple de façon radicalaire avec utilisation d'initiateurs thermiques  
25 du commerce, en utilisant des rayons d'électrons ou de la lumière UV en combinaison avec des photoinitiateurs du commerce, ou bien par des réactions d'addition ou de condensation.

La réticulation des mélanges de monomères, dans l'état structural chiral, se fait de préférence au moyen d'une polyréaction qui, selon le type des groupes polymérisables, polycondensables ou polyadditionnables, se déroule sous la forme d'une polymérisation  
30 radicalaire, ionique ou catalysée au métal, ou d'une réaction de polycondensation ou d'une réaction de polyaddition.

L'initiation de la polymérisation radicalaire peut s'effectuer au moyen d'initiateurs correspondants ou par un rayonnement par UV, en utilisant des photoinitiateurs du commerce ou par un rayonnement à haute énergie, tel qu'un rayonnement d'électrons. Un avantage de la polymérisation thermique des radicaux ou de la polymérisation via un durcissement aux rayons d'électrons réside dans le fait qu'au mélange polymérisable peut également être ajouté un agent de protection contre la lumière, tel qu'un absorbeur d'UV (UVA) ou des capteurs de radicaux (HALS), pour stabiliser les pigments ou les films résultants face à la lumière UV, par exemple pour des applications extérieures, sans entraîner des pertes au niveau de la conversion de polymérisation, tel que ceci est le cas lors du durcissement aux UV, du fait de l'effet d'écrantage du photoinitiateur par un UVA. Il n'y a ainsi aucune diminution de la densité de réticulation.

Si le durcissement des films se fait de façon peroxydique ou par un rayonnement d'électrons, le mélange de monomères contient de préférence des agents de protection contre la lumière, du commerce, tels que des absorbeurs à UV ou des capteurs de radicaux, en une concentration globale de 0,5 à 5 % en poids.

Outre les photostabilisateurs, les mélanges de monomères peuvent également contenir d'autres additifs usuels visant à inhiber l'oxydation, à inhiber la polymérisation, ou des additifs visant à améliorer les propriétés rhéologiques. De plus, les charges absorbantes, telles que les pigments ou la suie, ainsi que des colorants ou des pigments à fluorescence peuvent être contenus.

Le film obtenu après la polymérisation est ensuite broyé en particules, notamment sous forme de plaquettes.

De préférence, les particules de polymère à cristaux liquides ont une plus grande taille allant de 1  $\mu\text{m}$  à 3 mm, et de préférence allant de 30  $\mu\text{m}$  à 500  $\mu\text{m}$ . Ces particules sont avantageusement en forme de plaquettes.

Les particules peuvent être séparées (triées) par un procédé à sélectivité de la taille de grains.

De tels polymères et leurs particules sont décrits dans la demande EP-A-1046692.

Comme particules de polymère à cristaux liquides, on peut notamment utiliser celles connues sous le nom CTFA Polyacrylate-4 et vendus sous les dénominations « HELICONE® HC Sapphire », « HELICONE® HC Scarabeus », « HELICONE®



HC Jade », « HELICONE® HC Maplé », « HELICONE® HC XL Sapphire », « HELICONE® HC XL Scarabeus », « HELICONE® HC XL Jade », « HELICONE® HC XL Maple » par la société WACKER.

5 Les particules du polymère à cristaux liquide peuvent être présentes dans le produit selon l'invention à une teneur allant de 0,01 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition les contenant, notamment allant de 0,1 % à 60 % en poids, en particulier allant de 1 % à 30 % en poids, et voire allant de 5 % à 15 % en poids.

### **AUTRES MATIÈRES COLORANTES**

10 Au sens de la présente invention, on entend couvrir sous ce terme, les matières colorantes dites non photochromes au sens de la présente invention et non goniochromatiques et plus particulièrement tout composé choisi parmi les colorants monochromes liposolubles et hydrosolubles, les nacres et les particules réfléchissantes.

#### **Colorants monochromes liposolubles et hydrosolubles**

15 La première et/ou la seconde composition(s) peuvent en outre comprendre au moins un colorant monochrome, notamment un colorant organique naturel tel que le carmin de cochenille, et/ou un colorant de synthèse tel que les colorants halogéno-acides, azoïques, anthraquinoniques. On peut également citer des colorants minéraux tels que le sulfate de cuivre ou de fer. On peut encore citer le brun Soudan, le rouge Soudan et le rocou, ainsi que le jus de betterave, le carotène et le bleu de méthylène.

20 Le colorant peut être présent dans la composition considérée, seul ou en mélange, à raison de 0,001 à 15 % en poids, et notamment de 0,01 à 5 % en poids et notamment de 0,1 à 2 % en poids, par rapport au poids total de ladites composition.

25

#### **Les pigments**

Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, destinées à colorer et/ou opacifier la composition.

30 Des pigments peuvent être présents dans la première et/ou la seconde composition(s) notamment à raison de 0,01 à 25 % en poids de la composition considérée, et de préférence à raison de 3 à 10 % en poids.

Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux ou organiques, de taille usuelle ou nanométrique. Ils peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. On peut citer les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, l'hydrate de chrome, le noir de carbone, les outremer (polysulfures d'aluminosilicates), le pyrophosphate de manganèse et certaines poudres métalliques telles que celles d'argent ou d'aluminium. On peut encore citer les pigments D&C et les laques couramment employées pour conférer aux lèvres et à la peau un effet de maquillage, qui sont des sels de calcium, de baryum, d'aluminium, de strontium ou de zirconium.

### Les nacres

Par nacres, il faut comprendre des particules irisées qui réfléchissent la lumière, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

Des nacres peuvent être présentes dans la première et/ou la seconde composition(s) notamment à raison de 0,01 à 20 % en poids, de préférence à un taux de l'ordre de 3 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition considérée. Parmi les nacres envisageables, on peut citer la nacre naturelle, le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.

### Les particules réfléchissantes

Par « particules réfléchissantes », on désigne au sens de la présente invention des particules dont la taille, la structure, notamment l'épaisseur de la ou des couches qui la constituent et leur natures physique et chimique, et l'état de surface, leur permettent de réfléchir la lumière incidente avec une intensité suffisante pour pouvoir créer à la surface de la composition revendiquée, lorsque cette dernière est appliquée sur le support à maquiller, des points de surbrillance visibles à l'œil nu, c'est-à-dire des points plus lumineux qui contrastent avec leur environnement en semblant briller.

Des particules réfléchissantes peuvent être présentes dans la première et/ou la seconde composition(s) en étant dispersées de manière homogène par exemple à une teneur allant de 0,1 % à 20 % par rapport au poids total de la composition, notamment de 1 % à



15 % en poids, et en particulier de 1 % à 10 % en poids, par exemple environ 2 % notamment pour une composition destinée à être appliquée sur les lèvres.

Les particules réfléchissantes qui permettent une réflexion métallique de la lumière incidente conviennent tout particulièrement. C'est le cas notamment lorsque les  
5 particules réfléchissantes permettent quelque soit leur forme, une réflexion sur une couche d'un métal, par exemple de l'argent. De telles particules s'avèrent relativement neutres vis-à-vis de la couleur de la composition.

Des particules réfléchissantes utilisables dans l'invention, à reflet métallique ou blanc, peuvent par exemple réfléchir la lumière dans toutes les composantes du visible sans  
10 absorber de manière significative une ou plusieurs longueurs d'ondes. La réflectance spectrale de ces particules réfléchissantes peut par exemple être supérieure à 70 % dans l'intervalle 400-700 nm, et en particulier d'au moins 80 %, voire 90 % ou encore 95 %.

La lumière réfléchie par les particules réfléchissantes peut être non iridescente, notamment dans le cas d'un reflet métallique.

15 Les particules réfléchissantes quelque soit leur forme, peuvent présenter une structure multicouche ou non et, dans le cas d'une structure multicouche, par exemple au moins une couche d'épaisseur uniforme, notamment d'un matériau réfléchissant.

Le matériau réfléchissant peut comporter une couche de métal ou d'un composé métallique.

20 Des particules de verre recouvertes d'une couche métallique sont décrites notamment dans les documents JP-A-09188830, JP-A-10158450, JP-A-10158541, JP-A-07258460, JP-A-05017710.

La première et/ou la seconde composition(s) peuvent en outre comprendre au  
25 moins un composé photochrome mais distinct de ceux considérés selon l'invention c'est-à-dire caractérisé d'une manière générale par un  $\Delta E < 5$  et le cas échéant une insolubilité dans la composition considérée. On peut notamment citer les composés photochromes minéraux, et plus particulièrement les aluminosilicates dopés tels que la sodalite dopée par des halogènes, ou les oxydes ou hydrates métalliques tels que les oxydes de titane rendu  
30 photochrome à l'aide d'un métal choisi parmi le fer, le chrome, le cuivre, le nickel, le manganèse, le cobalt, le molybdène, tel quel ou sous forme de sel tel qu'un sulfate, un chlorate, un nitrate, un acétate. Un tel composé photochrome peut être incorporé dans la



première composition et/ou la seconde composition(s) en une quantité de 0,001 à 20 % poids par rapport au poids total de la composition considérée, notamment en une quantité de 0,1 à 10 % en poids.

## 5 MILIEU PHYSIOLOGIQUEMENT ACCEPTABLE

Les milieux physiologiquement acceptables de chacune des compositions composant le produit selon l'invention seront adaptés à la nature du maquillage à appliquer, la nature de la surface à maquiller ou à traiter sur laquelle doit être appliquée le produit ainsi qu'à la forme sous laquelle le produit est destinée à être conditionné, 10 notamment solide ou fluide à température ambiante et pression atmosphérique.

La première et/ou la seconde composition(s) du produit selon l'invention peuvent comprendre au moins une phase aqueuse et/ou au moins une phase grasse.

La première et/ou la seconde composition(s) du produit selon l'invention peuvent être anhydre, ou également comprendre une phase aqueuse, qui peut comprendre 15 de l'eau, une eau florale telle que de l'eau de bleuet et/ou une eau minérale telle que l'eau de VITTEL, l'eau de LUCAS ou l'eau de LA ROCHE POSAY.

Ladite phase aqueuse peut comprendre de 0,1 à 14 % en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse, d'un monoalcool en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> comme l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol et l'isobutanol.

20

### Huiles

Généralement, la première et/ou la seconde composition(s) du produit selon l'invention comprennent au moins une phase huileuse qui peut comprendre une ou plusieurs huiles cosmétiquement acceptables.

25 Par huile cosmétiquement acceptable selon l'invention, on entend tout corps gras liquide à 25°C, 1 atm, et ayant un poids moléculaire supérieur ou égal à 160, notamment compris entre 170 et 106, voire entre 200 et 5.105, compatible avec une application sur la peau, les muqueuses (lèvres) et/ou les phanères (ongles, cils, sourcils, cheveux).

30 De préférence, la phase huileuse est macroscopiquement homogène, c'est-à-dire homogène à l'œil nu.



La phase huileuse peut comprendre une ou plusieurs huiles, qui peuvent être polaires ou apolaires, volatiles ou non volatiles, et de préférence, hydrocarbonées.

On entend par huile polaire, une huile composée de composés chimiques comportant au moins un groupement polaire. Les groupements polaires sont bien connus de l'homme du métier : il peut s'agir notamment de groupement de type alcool, ester ou acide carboxylique.

En particulier, on peut définir les huiles polaires selon l'invention comme ayant un paramètre moyen de solubilité  $\delta_a$  selon l'espace de solubilité de Hansen, à 25°C, de :  $\delta_a \geq 5,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ .

Les huiles polaires comprennent les huiles plutôt polaires qui ont un paramètre moyen de solubilité à 25°C de :  $5,0 \leq \delta_a \leq 7,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ , et les huiles franchement polaires qui ont un paramètre moyen de solubilité à 25°C de :  $\delta_a > 7,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ .

De la même manière, les huiles apolaires au sens de l'invention ont un paramètre moyen de solubilité  $\delta_a$  selon l'espace de solubilité de Hansen, à 25 °C, de :

$0 \leq \delta_a < 5,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ .

Les huiles apolaires au sens de l'invention comprennent les huiles franchement apolaires ( $\delta_a = 0$ ) et les huiles peu polaires qui ont un paramètre moyen de solubilité à 25°C de :  $0 < \delta_a < 5,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ .

Ainsi, plus la valeur de  $\delta_a$  est élevée, plus la polarité de l'huile est élevée.

La définition et le calcul des paramètres de solubilité dans l'espace de solubilité tridimensionnel de HANSEN sont décrits dans l'article de C. M. HANSEN : "The three dimensionnal solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

Selon cet espace de Hansen :

-  $\delta_D$  caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires ;

-  $\delta_p$  caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents ainsi que les forces d'interactions de KEESOM entre dipôles induits et dipôles permanents;

-  $\delta_h$  caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.) ;

-  $\delta_a$  est déterminé par l'équation :  $\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$

Les paramètres  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ,  $\delta_D$  et  $\delta_a$  sont exprimés en  $\text{(J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ .

Lorsque la phase huileuse est un mélange de différentes huiles, les paramètres de solubilité du mélange sont déterminés à partir de ceux des composés pris séparément, selon les relations suivantes :

$$\delta_{D_{\text{mel}}} = \frac{\sum}{i} x_i \delta_{Di} \quad ; \quad \delta = \frac{\sum}{i} x_i \delta_{pi} \quad \text{et} \quad \delta = \frac{\sum}{i} x_i \delta_{hi}$$

$$\delta_{\text{amel}} = (\delta_{\text{pmel}}^2 + \delta_{\text{hmel}}^2)^{1/2}$$

où  $x_i$  représente la fraction volumique du composé  $i$  dans le mélange.

Il est à la portée de l'homme du métier de déterminer les quantités de chaque huile pour obtenir une phase huileuse satisfaisant aux critères souhaités.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, la phase huileuse est polaire et peut comprendre principalement, voire exclusivement, une ou plusieurs huiles polaires (plutôt ou franchement polaires) en mélange, qui peuvent donc représenter 5 à 100 % en poids, notamment de 10 à 90 %, voire de 15 à 60 % et en particulier de 20 à 50 % en poids du poids total de ladite phase huileuse.

Selon ce premier mode, la phase huileuse polaire présente un paramètre moyen de solubilité  $\delta_a$  selon l'espace de solubilité de Hansen, à 25 °C, supérieur ou égal à 5,0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>, notamment supérieur ou égal à 5,3, voire supérieur ou égal à 5,5 et encore mieux supérieur ou égal à 6,0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>, voire supérieur ou égale à 7,0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, la phase huileuse est apolaire et peut comprendre de 5 à 100 % en poids, notamment de 10 à 90 %, voire de 15 à 60 % et en particulier de 20 à 50 % en poids d'une ou plusieurs huiles apolaires (apolaires ou peu polaires); elle présente un paramètre moyen de solubilité  $\delta_a$  selon l'espace de solubilité de Hansen, à 25 °C, inférieur à 5,0, notamment inférieur ou égal à 4,9, encore mieux inférieur ou égal à 4,5 et encore mieux inférieur ou égal à 4,0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>.

Les huiles susceptibles d'être employées dans la phase huileuse peuvent être choisies parmi, seule ou en mélange, les huiles d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique; volatiles ou non.

On entend par huile volatile, les huiles ayant, à 25 °C, une pression de vapeur comprise entre 0,02 et 300 mm Hg (soit 2,66 à 40000 Pa). De préférence, on utilise des huiles volatiles dont le point éclair est de l'ordre de 30-100°C.

On peut notamment citer :

- les huiles animales ou végétales notamment formées par des esters d'acide gras et de polyols, en particulier les triglycérides liquides, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, d'amandes ou d'avocat; les huiles de poisson, le tricaprocaprylate de glycérol, ou les huiles végétales ou animales de formule  $R_1COOR_2$  dans laquelle  $R_1$  représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 19 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée contenant de 3 à 20 atomes de carbone, par exemple, l'huile de Purcellin; l'huile de paraffine, de vaseline, de calophyllum, de macadamia, de colza, de coprah, d'arachide, de palme, de ricin, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales; l'huile de beurre de karité; le perhydrosqualène;

- les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple les huiles de formule  $R_1COOR_2$  dans laquelle  $R_1$  représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 29 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 3 à 30 atomes de carbone comme par exemple le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isononanoate d'isononyle, l'isostéarate d'isostéaryle; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, l'hydroxystéarate d'octyle, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le malate de diisostéaryle, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol; les esters du pentaérythritol comme le tétraisostéarate de pentaérythrithyle; des esters du type trimellitate de tridécyle;

- des alcools gras notamment ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique;

- des hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam; les isoparaffines comme l'isohexadécane et l'isodécane;

- des glycérides et notamment des acétylglycérides ou des triglycérides d'acides gras ayant 4 à 10 atomes de carbone, comme les triglycérides des acides heptanoïque, octanoïque et des acides caprique/caprylique,

- et leurs mélanges.

Parmi les huiles polaires particulièrement préférées, on peut citer l'octyldodécanol, l'hexyldécanol, l'octyldécanol, l'alcool oléique, l'huile de ricin, le malate de diisostéaryle, le triheptanoate de glycéryle, le trioctanoate de glycéryle, le triglycérade des acides caprique/caprylique, le triisononanoïne, le trimellitate de tridécyle, et leurs mélanges.

Parmi les huiles apolaires particulièrement préférées, on peut citer les hydrocarbures aliphatiques notamment en C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub> comme les huiles de paraffine, volatiles, telles que l'isohexadecane ou l'isododécane, ou non volatiles, et leurs dérivés; la vaseline, les polydécènes hydrogénés ou non, le polyisobutène hydrogéné tel que l'huile de Parléam, le squalane, les polybutylènes, l'isononanoate d'isononyle; les huiles fluorées notamment perfluorées, et leurs mélanges.

On peut notamment citer les huiles suivantes :

	$\delta a \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$
huile de ricin	9,09
2-hexyldécanol	8,55
alcool oléique	8,17
octyldodécanol	7,69
triglycérade de l'acide heptanoïque	7,29
diisostéarylmalate	7,19
triglycérade de l'acide octanoïque	6,87
triglycérade des acides caprique/caprylique	6,69
Triisononanoïne	6,54
Trimellilate de tridécyle	5,35
Isononanoate d'isononyle	4,87
Polyisobutène hydrogéné	0
Isododécane	0

On choisit de préférence la phase huileuse de manière à ce que la ou les matières colorantes photochromes y soient à défaut de solubles, dispersibles en tant que telle c'est-à-dire sans traitement de surface annexe.

La phase huileuse est de préférence comprise en une quantité de 1 à 99 % en poids, notamment 10 à 90 % en poids, de préférence 15 à 80 % en poids, par rapport au poids total de la composition considérée.

5 La première et/ou la seconde composition(s) du produit selon l'invention peuvent comprendre en outre d'autres corps gras que les huiles ci-dessus, qui peuvent être choisis par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales, de manière à conférer au produit final les propriétés souhaitées, par exemple en consistance et/ou en texture.

10 Ces corps gras additionnels peuvent être des cires, des gommes et/ou des corps gras pâteux d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, ainsi que leurs mélanges.

Une cire, au sens de la présente invention, est un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 40°C et pouvant aller jusqu'à 200°C, généralement une dureté supérieure à 0,5 MPa, et présentant à l'état solide une organisation cristalline  
15 anisotrope.

On peut notamment citer les cires d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique telles que les cires microcristallines, la cire de paraffine, le pétrolatum, la vaseline, l'ozokérite, la cire de montan; la cire d'abeilles, la cire de lanoline et ses dérivés; les cires de Candellila, d'Ouricury, de Carnauba, du Japon, le beurre de cacao, les cires de  
20 fibres de lièges ou de canne à sucre, la cire de lignite, la cire de son de riz, la cire de sapin, la cire de coton; les huiles hydrogénées ayant une température de fusion supérieure à 40°C (environ), comme l'huile de jojoba hydrogénée; les esters gras et les glycérides concrets à 25°C; les cires de polyéthylène et les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch; des huiles hydrogénées concrètes à 25°C; des lanolines.

25 Les corps gras pâteux ont généralement un point de fusion compris entre 25 et 60°C, de préférence entre 30 et 45°C, et/ou une dureté allant de 0,001 et 0,5 MPa, de préférence entre 0,005 et 0,4 MPa. On peut notamment citer les lanolines et leurs dérivés, ou les esters de cholestérol.

30 Ces corps gras additionnels peuvent être présents en une quantité de 0,1 à 50 % en poids, notamment de 3 à 40 % en poids, encore mieux de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition considérée.

**Tensioactifs**

La première et/ou la seconde composition(s) du produit selon l'invention peuvent éventuellement comprendre un tensioactif, notamment lorsqu'elles se présentent sous forme d'émulsion, en particulier en une quantité de 0,01 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition le ou les contenant.

On peut citer, seuls ou en mélange, les sels alcalins, les sels d'ammonium, les sels d'amines ou les sels d'aminoalcools des composés suivants : les alcoylsulfates, alcoyléther sulfates, alcoylamides sulfates et éthers sulfates, alcoylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates, alcoylsulfonates, alcoylamides sulfonates, alcoylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfines sulfonates, paraffines sulfonates, alcoylsulfosuccinates, alcoyléthersulfosuccinates, alcoylamides sulfosuccinates, alcoylsulfosuccinamates, alcoylsulfoacétates, alcoylpolyglycérol carboxylates, alcoylphosphates/alcoylétherphosphates, acylsarcosinates, alcoylpolypeptidates, alcoylamidopolypeptidates, acyliséthionates, alcoyllaurates. Le radical alcoyle ou acyle dans tous ces composés désigne généralement une chaîne de 12 à 18 atomes de carbone.

On peut aussi citer les savons et les sels d'acides gras tels que les acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée et notamment les sels d'amines tels que les stéarates d'amines; les acyl lactylates dont le radical acyle comprend 8-20 atomes de carbone; les acides carboxyliques d'éthers polyglycoliques.

On peut encore citer les alcools, les alcoylphénols et acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés à chaîne grasse comportant 8 à 18 atomes de carbone; des copolymères d'oxydes d'éthylène et de propylène, des condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras, des amides gras polyéthoxylés, des amines grasses polyéthoxylées, des éthanolamides, des esters d'acides gras de glycol, des esters d'acides gras (stéarate, oléate) du sorbitan oxyéthylénés ou non, des esters d'acides gras du saccharose, des esters d'acides gras de polyéthylèneglycol (monostéarate ou monolaurate de polyéthylène glycol); des triesters phosphoriques, des esters d'acides gras de dérivés de glucose; les alkylpolyglycosides et les alkylamides des sucres aminés; les produits de condensation d'un  $\alpha$ -diol, d'un monoalcool, d'un alcoylphénol, d'un amide ou d'un diglycolamide avec le glycidol ou un précurseur de glycidol.

On peut également citer le trioéthyl phosphate; les ester d'acides gras de polyols comme les mono-, di-, tri- ou sesqui-oléates ou stéarates de sorbitol ou de glycérol, les laurates de glycérol ou de polyéthylène glycol; les alkyl ou alkoxy diméthicones copolyols à chaîne alkyle ou alkoxy pendante ou en bout de squelette siliconé ayant par exemple de 6 à 22 atomes de carbone; les alkyl (lauryl, cétyl, stéaryl, octyl) éthers polyoxyéthylénés et les diméthicones copolyols.

#### **Agent épaississant**

La première et/ou la seconde composition(s) du produit selon l'invention peuvent encore comprendre un ou plusieurs agents épaississants, par exemple dans des concentrations de 0,01 à 6 % en poids par rapport au poids total de la composition le ou les contenant.

L'agent épaississant peut être choisi parmi, seul ou en mélange :

- les biopolymères polysaccharidiques comme la gomme de xanthane, la gomme de caroube, la gomme de guar, les alginates, les celluloses modifiées telles que l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose et la carboxyméthylcellulose, les dérivés de l'amidon, les dérivés d'éthers de cellulose possédant des groupes ammonium quaternaires, les polysaccharides cationiques;
- les polymères synthétiques comme les acides polyacryliques tels que les polymères poly(méth)acrylates de glycéryle tels que l'HISPAGEL ou le LUBRAGEL des sociétés HISPANO QUIMICA ou GARDIAN, la polyvinylpyrrolidone, l'alcool polyvinylique, les polymères réticulés d'acrylamide et d'acrylate d'ammonium tels que le PAS 5161 ou BOZEPOL C de HOECHST; les copolymères acrylate/octyl-acrylamide tels que le Dermacryl de National Starch; les polymères à base de polyacrylamide tels que le SEPIGEL 305 de SEPPIC, les polymères réticulés d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium tels que le SALCARE SC 92 de ALLIED COLLOIDS,
- le silicate de magnésium et d'aluminium;
- les argiles éventuellement modifiées comme les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium d'acide gras en C<sub>10</sub> à C<sub>22</sub>, comme l'hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium ;
- la silice éventuellement modifiée;



- les galactomannanes comportant un à six et mieux de deux à quatre groupes hydroxyle par ose, substitués par une chaîne alkyle saturée ou non, comme la gomme de guar alkylée par des chaînes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> et mieux en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> et plus particulièrement la guar éthylée ayant un degré de substitution de 2 à 3 telle que celle vendue par la société

5 Aqualon sous le nom N-HANCE-AG ;

- les dérivés de cellulose tel que l'éthylcellulose.

- les copolymères séquencés, notamment de type "dibloc" ou "tribloc" du type polystyrène/polyisoprène, polystyrène/polybutadiène, polystyrène/copoly(éthylène-butylène) ou encore polystyrène/copoly(éthylène-propylène) tels que ceux vendus sous le  
10 nom de 'Kraton' par Shell Chemical;

- les polymères de type polyamide, par exemple comportant un squelette polymérique ayant des motifs répétitifs amide, et éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide, parmi lesquels on  
15 peut citer les produits commerciaux vendus par la société Arizona Chemical sous les noms Uniclear 80 et Uniclear 100 qui sont un mélange de copolymères d'un diacide en C36 condensé sur l'éthylène diamine, de masse moléculaire moyenne en poids d'environ 6000, les groupes ester terminaux résultant de l'estérification des terminaisons d'acide restantes par l'alcool cétylique, stéarylique ou leurs mélanges (appelés aussi alcool cétylstéarylique).

20

### **Polymère filmogène**

Selon l'application envisagée, la première et/ou la seconde composition(s) du produit selon l'invention peuvent comprendre en outre au moins un polymère filmogène. Ceci est généralement le cas lorsque l'on souhaite préparer un produit de type vernis à  
25 ongles ou laque à lèvres.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans le produit de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des  
30 polymères ou des copolymères vinyliques, notamment des polymères acryliques.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters

de ces monomères acides et/ou des amidés de ces monomères acides comme les acides carboxyliques insaturés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique.

5 Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle et les monomères styréniques comme le styrène et l'alpha-méthyl styrène. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amidés, tels que ceux mentionnés  
10 précédemment.

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyesterers, les polyesterers amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

15 Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques insolubles dans l'eau tels que la nitrocellulose, l'acétate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, l'acétopropionate de cellulose, l'éthyl cellulose, et leurs mélanges.

20 Les polymères peuvent être dissous ou dispersés dans le milieu cosmétiquement acceptable de la première et/ou la seconde composition. Les polymères peuvent être présents à une teneur allant de 0,01 % à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition le ou les contenant.

25 La première et/ou la seconde composition(s) du produit selon l'invention peuvent également comprendre un plastifiant choisi parmi les plastifiants usuels et qui peut être présent à une teneur allant de 0,1 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition le contenant.

### Charge

30 La première et/ou la seconde composition(s) du produit selon l'invention peuvent comprendre en outre des charges habituellement utilisées dans les compositions cosmétiques.

Par charges, il faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires, destinées à donner du corps ou de la rigidité à la composition, et/ou de la douceur, de la matité et de l'uniformité au maquillage.

Les charges, qui peuvent être présentes à raison de 0,01 à 60 % en poids, de  
5 préférence de 3 à 10 %, dans la première et/ou la seconde composition du produit selon l'invention peuvent être minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon et de polyéthylène, le Téflon, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères de polymère telles que l'Expancel (Nobel Industrie), le polytrap (Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls de  
10 Toshiba, par exemple), le carbonate de calcium précipité, le carbonate ou l'hydrocarbonate de magnésium, des savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone.

## 15 Additifs

Les première et seconde composition(s) du produit de maquillage selon l'invention peuvent également contenir un ou plusieurs actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques ou pharmaceutiques.

Comme actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques ou pharmaceutiques,  
20 utilisables dans les compositions de l'invention, on peut citer les hydratants (polyol comme glycérine), vitamines (C, A, E, F, B ou PP), acides gras essentiels, huiles essentielles, céramides, sphingolipides, filtres solaires liposolubles ou sous forme de nano-particules, les actifs spécifiques de traitement de la peau (agents de protection, anti-bactériens, anti-rides, ...).

25 Le produit selon l'invention peut également être exempt de filtre UV.

Ces actifs sont utilisés en quantité habituelle pour l'homme de l'art et notamment à des concentrations de 0 à 20 % et notamment de 0,001 à 15 % du poids total de la première ou seconde composition.

Chaque composition du produit selon l'invention peut, de plus, comprendre,  
30 selon le type d'application envisagée, les constituants classiquement utilisés dans les domaines considérés, qui sont présents en une quantité appropriée à la forme galénique souhaitée.

Chaque composition du produit selon l'invention peut se présenter sous toute forme galénique normalement utilisée pour une application topique et notamment sous forme d'une solution huileuse ou aqueuse, d'un gel huileux ou aqueux, d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile, d'une émulsion multiple, d'une dispersion d'huile dans de l'eau grâce à des vésicules, les vésicules étant situés à l'interface huile/eau, ou d'une poudre. Chaque composition peut être fluide ou solide.

Les compositions du produit selon l'invention peuvent être préparées de manière usuelle par l'homme du métier.

Elles peuvent se présenter sous forme d'un produit coulé et par exemple sous la forme d'un stick ou bâton, sous forme de pâte souple dans une bouillotte, ou sous la forme de coupelle utilisable par contact direct ou à l'éponge. En particulier, elle constituent, ensemble ou séparément, un fond de teint coulé, fard à joues ou à paupières coulé notamment coloré, rouge à lèvres, brillant pour les lèvres, produit anti-cernes ou contour des yeux.

Elles peuvent aussi se présenter chacune sous forme d'une pâte souple d'un onguent, d'une pommade, d'une lotion ou encore de gel, de crème plus ou moins fluide. Elle peuvent alors constituer des fonds de teint ou des rouges à lèvres fluides ou pâteux, des brillants à lèvres, des produits solaires ou de coloration de la peau, des eye-liners, des produits de maquillage du corps ou encore présenter des propriétés de soin et se présenter alors sous la forme de base ou de baume de soin des lèvres.

Avantageusement, la première ou la seconde composition, ou les deux, sont à phase grasseuse continue et de préférence sous forme anhydre et peuvent contenir moins de 5 % d'eau, et encore mieux moins de 1 % d'eau par rapport au poids total de chacune des compositions. En particulier, le produit de maquillage bicouche entier est sous forme anhydre.

De préférence, chaque composition se présente sous la forme d'un stick plus ou moins rigide.

Chaque composition peut être conditionnée séparément dans un même article de conditionnement comme par exemple dans un stylo bi-compartmenté.

De préférence, la composition qui est appliquée en première couche est sous forme solide, ce qui permet une application plus pratique, une meilleure stabilité dans le

temps et en température de la composition et permet un tracé précis du maquillage, ce qui est hautement souhaitable dans le cas d'un rouge à lèvres ou d'un eye-liner.

Le produit selon l'invention peut être avantageusement utilisé pour le maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères selon la nature des ingrédients utilisés.

5 De préférence, le produit selon l'invention est un produit de maquillage de la peau ou des lèvres. Plus particulièrement, il se présente sous la forme d'un rouge à lèvres bi-couches.

### **Exemples**

10 Les pourcentages ci-après sont tous exprimés en poids par rapport au poids total de la composition.

Les trois colorants photochromes utilisés dans les exemples ci-après sont des dérivés naphthopyranes de la société James ROBINSON commercialisés sous les dénominations :

15

Reversacol	195	Réf. 1
Reversacol	208	Réf. 2
Reversacol	306	Réf. 3

Leurs  $\Delta E$  respectifs ont été appréciés selon le protocole décrit dans la description. Le tableau I rend compte des écarts de teinte ( $\Delta E$ ) obtenus après 2 minutes d'exposition.

20

Photochromes	$\Delta E$
Réf. 1	39
Réf. 2	6
Réf. 3	34

Chacune de ces trois matières colorantes photochromes est formulée dans une base rouge à lèvres de composition comme suit et destinée à figurer une des deux composantes d'un produit rouge à lèvres bicouche.

25

## Formulation de rouge à lèvres de base :

	-	octyl-2 dodecanol	0,5 %
	-	hectorite modifiée par chlorure de di-stearyl di-methyl ammonium	0,6 %
5	-	lanoline liquide	27,2 %
	-	cire microcrystalline	10,5 %
	-	cire d'abeille polyglycérinée (3 moles)	4,2 %
	-	lanoline acétylée	6,7 %
	-	huile d'arara (esters d'acide oléique)	13,5 %
10	-	cire de lanoline oxypropylénée (5 op)	6,7 %
	-	érucate d'oléyle	13,5 %
	-	triglycérides d'acides oléique-linoléique- linoléique	1,7 %
15	-	triglycérides d'acides palmitique- oléique-linoléique	13,5 %
	-	hyaluronate de sodium	0,1 %
	-	conservateurs	0,1 %
	-	vitamine	0,5 %
	-	filtre UV	0,7 %
20	-	pigments	7 %
	-	matière colorante photochrome considérée	2 %

Pour chacune des trois formulations ainsi obtenues, on superpose à une couche de celle-ci, une couche de formulation gloss comprenant 95 % de polybutylène et 5 % d'hélicone commercialisés par la société WACKER.

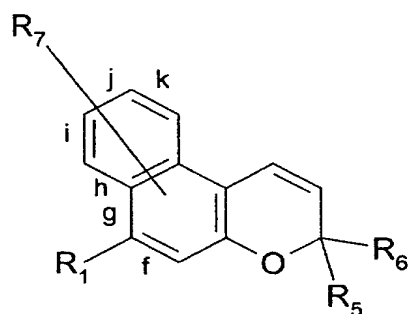
Dès l'exposition au soleil, le produit appliqué change significativement de couleur pour chacun des 3 produits testés. L'exposition au soleil révèle les hélicones. Ce changement de couleur est particulièrement marqué avec les formulations comprenant respectivement les matières colorantes Réf. 1 et 3.

**REVENDICATIONS**

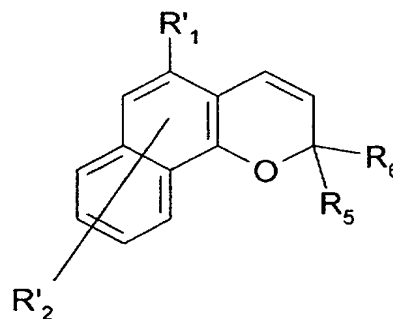
1. Produit cosmétique comprenant au moins une première et une seconde composition, la première composition comprenant dans un premier milieu physiologiquement acceptable au moins une première matière colorante et la seconde composition comprenant dans un second milieu physiologiquement acceptable, au moins une seconde matière colorante, l'une des matières colorantes étant au moins un agent de coloration goniochromatique et l'autre matière colorante étant photochrome.

2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière colorante photochrome est organique et notamment de type naphtopyrane.

3. Produit selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la matière colorante photochrome est au moins un 2H-naphto-[2,1-b]-pyrane de formule (I) ou un 3H-naphto-[2,1-b]-pyrane de formule (II) :



(I)



(II)

dans lesquelles :

- R<sub>1</sub> représente :

- (i) un atome d'hydrogène;

- (ii) un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12, voire 1 à 6 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;

- (iii) un cycle hydrocarboné formé avec l'une des liaisons "f" ou "gh" et le radical R<sub>7</sub>; ou

- (iv) un groupement choisi parmi  $-\dot{\text{C}}\text{OOR}_4$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_2\text{R}_3$ ,  $-\text{NR}_2\text{R}_3$ ,  $-\text{OR}_4$  et  $-\text{SR}_4$ , dans lequel :

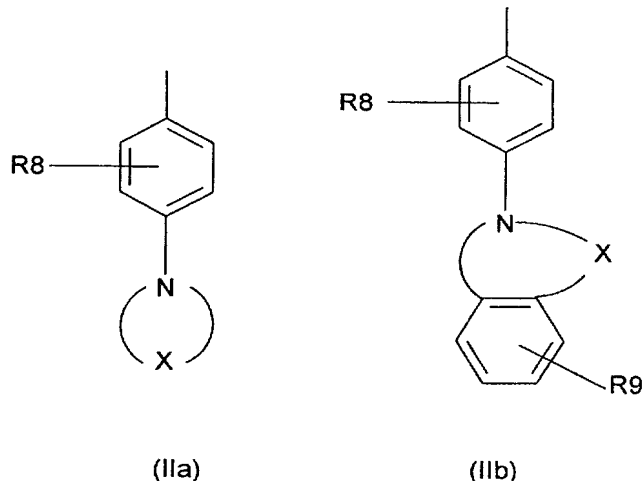
-  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  soit représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 12, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P,

soit pris ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, forment un hétérocycle hydrocarboné, saturé ou insaturé, comportant 3 à 10, notamment 4 à 6 atomes de carbone et éventuellement 1 à 5 autres hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, ledit cycle étant éventuellement substitué par au moins un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comportant éventuellement 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

-  $\text{R}_4$  représente un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 12, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl, et/ou éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

-  $\text{R}_5$  et  $\text{R}_6$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement choisi parmi :

- (i) les groupements aminoaryles cycliques saturés de formule (IIa) ou (IIb) :

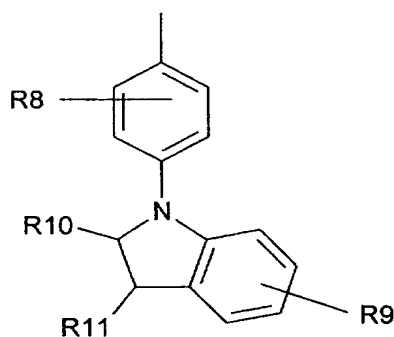


dans lesquelles le cycle comportant N et X est un cycle saturé qui comprend au total 3 à 30 atomes, notamment 4 à 10 et encore mieux 5 à 8 en particulier 5, 6 ou 7



atomes, inclus l'azote, le reste étant des atomes de carbone et/ou des hétéroatomes choisis parmi O, S, Si, P et/ou des groupements choisis parmi -NH et -NR avec R représentant un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

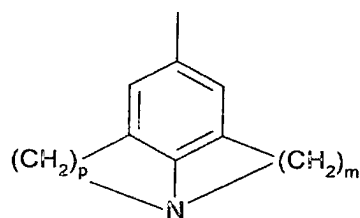
- (ii) les groupements indolinoaryles de formule (III) :



(III)

dans laquelle  $R_{10}$  et  $R_{11}$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement choisi parmi (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12, voire 1 à 6 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl; (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl; (iii) les groupements -CN (nitrile), -COOH (carboxylate), -NO<sub>2</sub> (nitro); (iv) un atome d'hydrogène; (v) un groupement choisi parmi -C(O)NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -OR<sub>4</sub> ou -SR<sub>4</sub> avec R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> ayant les significations données ci-dessus; (vi) les radicaux  $R_{10}$  et  $R_{11}$  pouvant former ensemble un cycle hydrocarboné saturé ou insaturé ayant au total 5 à 8 atomes (incluant les atomes du cycle indoline), lesdits atomes étant choisis parmi C, O, S et/ou NR avec R représentant H ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, voire 1 à 12 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P,

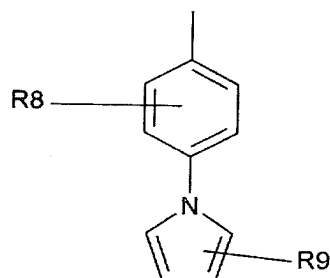
- (iii) les groupements de formule (IV) :



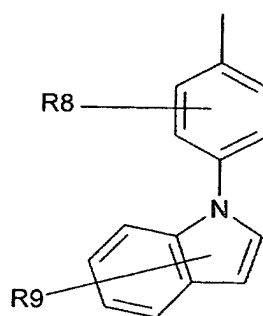
(IV)

dans laquelle m et p sont, indépendamment l'un de l'autre, des entiers allant de 2 à 5;

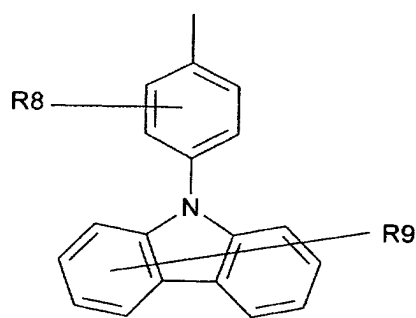
- 5 (iv) les groupements aminoaryles cycliques insaturés de formules (Va), (Vb) ou (Vc) :



(Va)



(Vb)



(Vc)

10 dans lesquelles  $R_8$  et  $R_9$ , représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement choisi parmi (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12, voire 1 à 6 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques,

saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl; (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl; (iii) les groupements -CN (nitrile), -COOH (carboxylate), -NO<sub>2</sub> (nitro); (iv) un atome d'hydrogène; (v) un groupement choisi  
 5 parmi -C(O)NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -OR<sub>4</sub> ou -SR<sub>4</sub> avec R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> ayant les significations données ci-dessus;

- (v) un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 2 à 18, et en particulier 3 à 12 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P; et  
 10 notamment un groupement choisi parmi -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CONR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub> et -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OR<sub>4</sub> avec R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> ayant les significations données ci-dessus;

- R<sub>7</sub> représente un groupement choisi parmi :

- (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou  
 15 éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;

- (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl;

- (iii) les groupements -CN (nitrile), -COOH (carboxylate), -NO<sub>2</sub> (nitro); -N=N- (azo); =NH (imino); -CONH<sub>2</sub> (amide);  
 20

- (iv) un atome d'hydrogène;

- (v) un groupement choisi parmi -C(O)NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, -OR<sub>4</sub> ou -SR<sub>4</sub> avec R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> ayant les significations données ci-dessus;

- (vi) le radical R<sub>7</sub> pouvant en outre former, avec l'une des liaisons "i", "j", "k", ou "g,h" prises avec le radical R<sub>1</sub>, ou "f" prise avec le radical R<sub>1</sub>, un cycle hydrocarboné saturé ayant au total 3 à 8, notamment 4 à 7, et en particulier 5 ou 6 atomes de carbone, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;  
 25

- R'<sub>1</sub> représente un groupement choisi parmi :

- (i) un atome d'hydrogène;

- (ii) un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;  
 30



- (iii) un groupement choisi parmi  $-C(O)NR_2R_3$ ,  $-NR_2R_3$ ,  $-OR_4$  et  $-SR_4$ , avec  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  ayant les significations données ci-dessus;

-  $R'_2$  représente un groupement choisi parmi :

5 - (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;

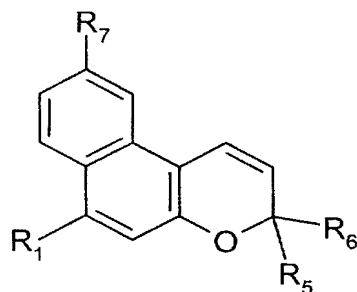
- (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl;

10 - (iii) les groupements  $-CN$  (nitrile),  $-COOH$  (carboxylate),  $-NO_2$  (nitro);  $-N=N-$  (azo);  $=NH$  (imino);  $-CONH_2$  (amide);

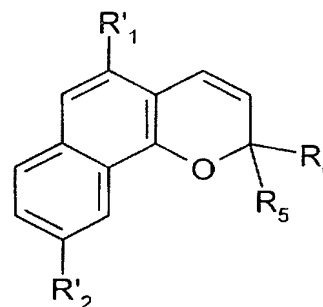
- (iv) un atome d'hydrogène;

- (v) un groupement choisi parmi  $-C(O)NR_2R_3$ ,  $-NR_2R_3$ ,  $-OR_4$  ou  $-SR_4$  avec  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  ayant les significations données ci-dessus.

15 4. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une matière colorante photochrome répondant à la formule (Ia) ou (IIa) suivantes :



(Ia)



(IIa)

dans lesquelles  $R_1$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R'_1$  et  $R'_2$  sont tels que définis en revendication

3.

20 5. Produit selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que  $R_1$  représente un atome d'hydrogène; un cycle hydrocarboné avec l'une des liaisons "f" ou "gh" et le radical  $R_7$ ; ou un groupement choisi parmi  $-COOR_4$ ,  $-NR_2R_3$ ,  $-OR_4$  et  $-SR_4$ , dans lequel :

-  $R_2$  et  $R_3$  soit peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 12 et en particulier 1 à 6 atomes de

carbone, linéaire, ramifié ou cyclique; saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P,

soit pris ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, peuvent former un hétérocycle hydrocarboné, saturé ou insaturé, comportant 3 à 10, notamment 4 à 6 atomes de carbone et éventuellement 1 à 5 autres hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, ledit cycle étant éventuellement substitué par au moins un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comportant éventuellement 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

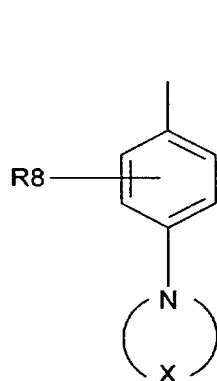
10 et/ou

-  $R_4$  représente un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl, et/ou éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P.

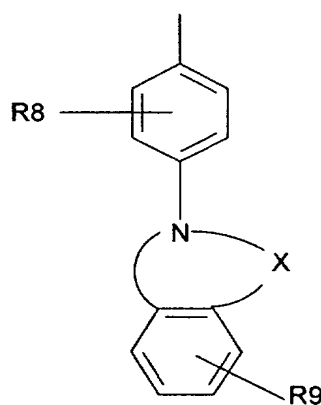
15 et/ou

-  $R_5$  et  $R_6$  peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un groupement choisi parmi :

- les groupements aminoaryles cycliques saturés de formule (IIa) ou (IIb) :



(IIa)



(IIb)

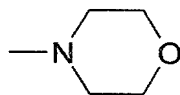
dans lesquelles le cycle comportant N et X est un cycle saturé qui comprend au total 3 à 30 atomes, notamment 4 à 10 et encore en particulier 5, 6 ou 7 atomes, inclus l'azote, le reste étant des atomes de carbone et/ou des hétéroatomes choisis parmi O, S, Si,

P et/ou des groupements choisis parmi  $-NH$  et  $-NR$  avec R représentant un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

- 5                    - un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 2 à 18, et en particulier 3 à 12 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P; et notamment un groupement choisi parmi  $-C_6H_4-CONR_2R_3$ ,  $-C_6H_4-NR_2R_3$  et  $-C_6H_4-OR_4$  avec  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  ayant les significations données ci-dessus;

- 10                  6. Produit selon l'une quelconque des revendications 3, 4, ou 5, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une matière colorante photochrome répondant à la formule (I) ou (Ia) pour lesquelles :

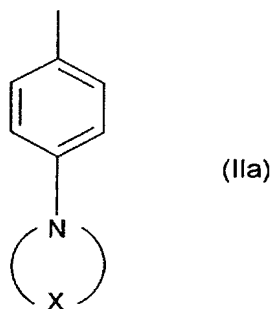
- 15                    -  $R_1$  représente l'hydrogène; ou un groupement  $-COOR$  avec R étant un radical hydrocarboné saturé ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et notamment un radical méthyle ou éthyle; ou un groupement



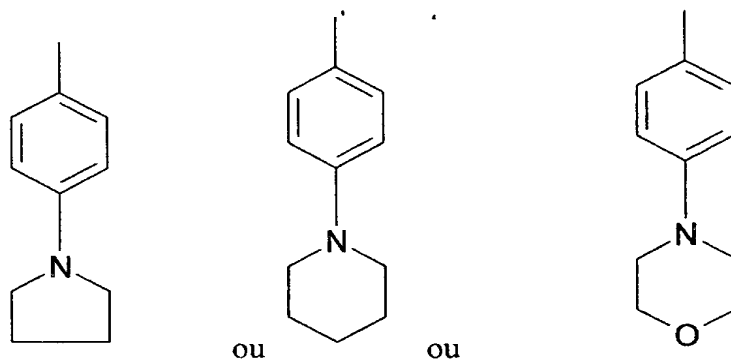
et/ou

- $R_5$  et  $R_6$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, soit (i) un groupement de formule (IIa) :

20



dans laquelle le cycle comportant N et X est un cycle saturé qui comprend au total 4 à 7 atomes, notamment 5 ou 6 atomes, inclus l'azote, et notamment 3 à 5 atomes de carbone et zéro ou 1 atome d'oxygène; et en particulier un groupement de formule:



soit (ii) un groupement hydrocarboné ayant 5 à 14, notamment 6 à 10 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 2 hétéroatomes choisis parmi N, O ou S;

5                      et/ou

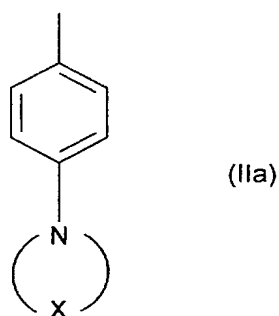
-  $R_7$  représente un atome d'hydrogène ou un groupement  $-NR_2R_3$ , avec  $R_2$  et  $R_3$  représentant, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et notamment un groupement méthyle et/ou éthyle.

10                      7. Produit selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une matière colorante photochrome répondant à la formule (II) ou (IIa) pour lesquelles :

-  $R'_1$  représente l'hydrogène ou un groupement  $-COOR$  avec R étant un radical hydrocarboné saturé ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et notamment un radical méthyle ou éthyle;

et/ou

-  $R_5$  et  $R_6$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, soit (i) un groupement de formule (IIa) :



dans laquelle le cycle comportant N et X est un cycle saturé qui comprend au total 4 à 7 atomes, notamment 5 à 6 atomes, inclus l'azote,

soit (ii) un groupement hydrocarboné ayant 5 à 14, notamment 6 à 10 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 2 hétéroatomes choisis parmi N, O ou S;

et/ou

- R<sub>2</sub>' représente l'hydrogène, ou un groupement -NR'R'' avec R' et R'', identiques ou différents, représentant un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone.

8. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une matière colorante photochrome choisie parmi

- le 3,3-di(4-méthoxyphényl)-6-morpholino-3H-naphto[2,1-b]pyrane
- le 3-phényl-3-(4-morpholinophényl)-6-morpholino-3H-naphto[2,1-b]pyrane
- le 3-phényl-3-(4-pipéridinophényl)-6-morpholino-3H-naphto[2,1-b]pyrane
- le 3-phényl-3-(4-pipéridinophényl)-6-carboxyméthyl-9-N-diméthyl-3H-naphto[2,1-b]pyrane
- le 2-phényl-2-(4-piperidinophényl)-5-carboxyméthyl-9-N-diméthyl-2H-naphto[1,2-b]pyrane et

- leurs mélanges.

9. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la ou les matière(s) colorante(s) photochrome(s) est (sont) présente(s) à raison de 0,001 à 20 % en poids, notamment de 0,005 à 10 % en poids, en particulier de 0,01 à 5 % en poids, plus particulièrement de 0,05 à 2 % en poids, voire de 0,1 à 1 % en poids, par rapport au poids total de la composition la ou les contenant.

10. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux matières colorantes photochromes distinctes dans une même composition.

11. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent de coloration goniochromatique est présent à raison de 0,1 à 60 %, en particulier de 1 à 20 % notamment de 2 à 15 %, voire de 2 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition le contenant.



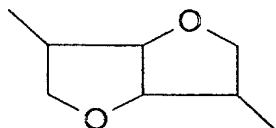
12. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent de coloration goniochromatique est choisi parmi les structures multicouches interférentielles et les agents de coloration à cristaux liquides.

13. Produit selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'agent de coloration goniochromatique à structure multicouche interférentielle comporte au moins deux couches, chaque couche, indépendamment ou non de la (ou les) autre(s) couche(s), étant réalisée à partir d'au moins un matériau choisi dans le groupe constitué par les matériaux suivants :  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Va}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{MoS}_2$ , cryolithe, alliages, polymères et leurs associations.

14. Produit selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'agent de coloration à cristaux liquides est obtenu par polymérisation d'un mélange de monomères comprenant :

- a) au moins un premier monomère A de formule (I)  $\text{Y1-A1-M1-A2-Y2}$  dans laquelle
  - i)  $\text{Y1}$  et  $\text{Y2}$ , identiques ou différents, représentent un groupe acrylate ou méthacrylate, de préférence un groupe acrylate ;
  - ii)  $\text{A1}$  et  $\text{A2}$ , identiques ou différents, représentent un groupement de formule  $-\text{CnH}_{2n}-$ , dans laquelle  $n$  est un nombre entier allant de 1 à 20, notamment allant de 2 à 6, et en particulier égal à 4 ;
  - iii)  $\text{M1}$  désigne un groupement de formule générale (I')  $-\text{R}_1-\text{X}_1-\text{R}_2-\text{X}_2-\text{R}_3-\text{X}_3-\text{R}_4-$ , dans laquelle  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_4$  désignent  $-\text{O}-$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  désignent  $-\text{COO}-$ , et  $\text{X}_1, \text{X}_2, \text{X}_3$  sont un groupement 1,4 phénylène, le groupe carbonyle  $-\text{CO}-$  respectivement de  $\text{R}_2$  et de  $\text{R}_3$  étant lié respectivement au groupement  $\text{X}_1, \text{X}_3$ , et
- b) au moins un deuxième monomère B chiral de formule (II)  $\text{V1-W1-Z-W2-V2}$ , dans laquelle
  - i)  $\text{V1}$  désigne un groupement acrylate ou méthacrylate, et notamment un groupe acrylate, et  $\text{V2}$  désigne un groupement alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ , un alkoxy en  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ , un alkoxy( $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ )carbonyl,  $-\text{OH}$ , et de préférence désigne un groupement alkoxy en  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ , notamment en  $\text{C}_1-\text{C}_4$ , et en particulier un groupement méthoxy ;
  - ii)  $\text{W1}$  représente un groupement divalent de formule  $-\text{X}'1-\text{CO}-\text{O}-$ ,

W2 représente un groupement divalent de formule  $-O-CO-X'1-$ ,  
 dans lesquelles X'1 désigne un groupe 1,4-phénylène,  
 et Z désigne un groupement chiral à deux liaisons, issu du groupement  
 dianhydrohexite, en particulier un radical divalent de formule :



5

15. Produit selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'agent de coloration à cristaux liquides est obtenu à partir d'un mélange de monomères comprenant de 70 à 99 % en poids de monomère A et de 1 à 30 % en poids de monomère B, par rapport au poids total de monomère A et de monomère B, et notamment comprenant de 90 à 95 % en poids de monomère A et de 5 à 10 % en poids de monomère B.

16. Produit selon la revendication 12, 14 ou 15, caractérisé en ce que l'agent de coloration à cristaux liquides est présent à raison de 0,01 % à 99 % en poids, notamment de 0,1 % à 60 % en poids, en particulier de 1 % à 30 % en poids, et voire de 5 % à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition le contenant.

15 17. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première et/ou seconde composition(s) comprennent en outre au moins une matière colorante non photochrome et non goniochromatique.

18. Produit selon la revendication 17, caractérisé en ce que ladite matière colorante est choisie parmi les colorants monochromes hydrosolubles ou liposolubles, pigments, particules réfléchissantes, nacres et leurs mélanges.

19. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première et/ou seconde composition(s) comprennent en outre au moins un colorant monochrome liposoluble ou hydrosoluble, notamment à raison de 0,001 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition le contenant.

25 20. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce la première et/ou seconde composition(s) comprennent en outre au moins un pigment, notamment présent à raison de 0,01 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition le contenant.

21. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première et/ou seconde composition(s) comprennent en outre au

30

moins une nacre, notamment présente à raison de 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition la contenant.

22. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première et/ou seconde composition(s) comprennent en outre au moins des particules réfléchissantes, notamment présentes à raison de 0,1 % à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition les contenant.

23. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première et/ou la seconde composition(s) comprennent au moins une phase huileuse.

24. Produit selon la revendication 23 caractérisé en ce que la phase huileuse comprend une ou plusieurs huiles, polaires ou apolaires, volatiles ou non volatiles, et de préférence, hydrocarbonées.

25. Produit selon la revendication 23 ou 24, caractérisé en ce que la phase huileuse comprend de 5 à 100 % en poids, notamment de 10 à 90 %, voire de 15 à 60 % et en particulier de 20 à 50 % en poids d'huile(s) polaire(s) par rapport au poids total de ladite phase huileuse.

26. Produit selon la revendication 23, 24 ou 25, caractérisé en ce que la phase huileuse comprend de 5 à 100 % en poids, notamment de 10 à 90 %, voire de 15 à 60 % et en particulier de 20 à 50 % en poids d'huile(s) apolaire(s) par rapport au poids total de ladite phase huileuse.

27. Produit selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisé en ce que les huiles peuvent être choisies parmi, les huiles d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, volatiles ou non et leurs mélanges.

28. Produit selon la revendication 27, caractérisé en ce qu'elles sont choisies parmi les huiles animales ou végétales, les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras, les alcools gras, les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique les glycérides et leurs mélanges.

29. Produit selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisé en ce que la phase huileuse est telle que la ou les matière(s) colorante(s) photochrome(s) y sont solubles.

30. Produit selon l'une quelconque des revendications 23 à 29, caractérisée en ce que la phase huileuse est présente à raison de 1 à 99 % en poids, notamment de 10 à

90 % en poids, en particulier de 15 à 80 % en poids par rapport au poids total de la composition la contenant.

31. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première et/ou la seconde composition(s) comprennent en outre de  
5 0,1 à 50 % en poids, notamment de 3 à 40 % en poids, et en particulier de 5 à 30 % en poids d'un corps gras autre qu'une huile par rapport au poids total de la composition le contenant.

32. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première et/ou la seconde composition(s) sont anhydres.

10 33. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, caractérisé en ce que la première et/ou la seconde composition(s) comprennent au moins une phase aqueuse.

34. Produit selon la revendication 33, caractérisé en ce que ladite phase aqueuse comprend de 0,1 à 14 % en poids, d'un monoalcool en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> comme l'éthanol, le  
15 propanol, le butanol, l'isopropanol et l'isobutanol, par rapport au poids total de ladite phase aqueuse.

35. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première et/ou la seconde composition(s) comprennent en outre au moins un tensioactif, et en particulier en une quantité variant de 0,01 à 30 % en poids par  
20 rapport au poids total de la composition le contenant.

36. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première et/ou la seconde composition(s) comprennent en outre au moins un agent épaississant, notamment à raison de 0,01 à 6 % en poids par rapport au poids total de la composition le contenant.

25 37. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première et/ou la seconde composition(s) comprennent en outre au moins un polymère filmogène notamment à raison de 0,01 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition le contenant.

30 38. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première et/ou la seconde composition(s) comprennent en outre au moins une charge notamment à raison de 0,01 à 60 %, en particulier de 3 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition la contenant.

39. Procédé de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères comprenant l'application d'au moins un produit selon l'une quelconque des revendications précédentes sur la peau, les lèvres et/ou les phanères.

5 40. Procédé selon la revendication 42, caractérisé en ce que l'on applique en une première couche une première composition comprenant dans un premier milieu physiologiquement acceptable au moins une matière colorante photochrome, puis l'on applique, sur tout ou partie de ladite première couche, une couche de la seconde composition comprenant, dans un second milieu physiologiquement acceptable, au moins un agent de coloration goniochromatique.

10 41. Kit de maquillage comprenant un produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 38.

42. Kit selon la revendication 41, caractérisé en ce qu'il contient des moyens d'application de la première et de la seconde composition sur la peau, les lèvres et/ou les phanères.

15 43. Kit selon la revendication 41 ou 42, caractérisé en ce qu'il contient des moyens d'application choisis parmi les pinceaux, brosses, stylos, crayons, feutres, plumes, éponges, mousses.

20 44. Kit selon l'une quelconque des revendications 41 à 43, caractérisé en ce que les première et seconde compositions sont conditionnées dans des articles de conditionnement distincts.



## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260-03

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BR35675/CR/PLC/ao	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 13037	
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  Produit de maquillage associant au moins deux compositions à base respectivement d'au moins une matière colorante photochrome, et d'au moins un agent goniochromatique.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>  L'OREAL 14 rue Royale 75008 PARIS			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		SIMON	
Prénoms		Jean-Christophe	
Adresse	Rue	80 boulevard de Reuilly	
	Code postal et ville	75012	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BLIN	
Prénoms		Xavier	
Adresse	Rue	24 rue de Staël	
	Code postal et ville	75015	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) 13 décembre 2002 Pascale LE COUPANEC 98-0402			



1 2



Docket No.: 23322745

Filing Date: Oct. 20, 2003



22850